Chem. 174 e

Knop

HANDBUCH

DER

CHEMISCHEN METHODEN.

BEARBEITET VON

DR. WILHELM KNOP,

PRIVATDOCENTEN AN DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG UND VORSTAND DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS AN DER LANDWIRTHSCHAFTL. VERSUCHSSTATION ZU MÖCKERN.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

LEIPZIG,

LEOPOLD VOSS.

1859.

274-Fg.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

VORWORT.

Die chemische Literatur unserer Zeit ist reich genug an Hülfsmitteln um den verschiedensten Anforderungen, die man an sie stellen kann, zu genügen. Eine grössere Anzahl von Excerpten aus der allgemeinen Chemie erleichtert dem Anfänger das Studium derselben so wie ihrer einzelnen Zweige, und bereitet ihn zum Gebrauche der grösseren umfassenden Werke und der Zeitschriften vor, mit deren Hülfe er jeden beliebigen Grad chemischer Kenntnisse sich erwerben kann. Die blosse Kenntniss der chemischen Thatsachen aber macht den Chemiker nicht aus. Wer zum Chemiker sich ausbilden will, hat vielmehr die Aufgabe zu lösen, sich mit der Natur selbst vertraut zu machen, und dieses kann durch Bücherstudium allein nicht erreicht werden. Das Laboratorium ist die Schule für den Chemiker. Eine tüchtige Ausbildung in der Analyse muss allem Anderen vorausgehen, weil sie zuerst dem Schüler Gelegenheit bietet, von der Natur selbst zu lernen, und alle literarischen Hülfsmittel dürfen von ihm nur als Anleitungen betrachtet werden, wie er das Laboratorium benutzen soll, um die Thatsachen, in deren Kenntniss das chemische Wissen besteht, durch eigne Thätigkeit zur Anschauung zu bringen, und deren Erwerb später einmal nicht einer blossen Aufnahme ins Gedächtniss, sondern einer Summe im Umgange mit der Natur selbst gemachter Erfahrungen zu verdanken.

Um aber Thatsachen zur Anschauung zu bringen, müssen Versuche angestellt werden, zu deren Ausführung der Beobachter sich die erforderliche Geschicklichkeit in mechanischen Arbeiten schon erworben haben muss, die stets zeitraubend sind und daher die grösste Ausdauer, Aufopferung und sogar den persönlichen Muth in Anspruch nehmen, Alles Schwierigkeiten, die dem Studium abstracter Wissenschaften ganz fremd sind.

Daher kommt es, dass der Chemiker in seinen eigenen Erfahrungen nicht so schnell fortschreiten kann, als seine Wissenschaft alljährlich an solchen reicher wird, an denen er neben seiner eigenen Thätigkeit immer

mehr Antheil nehmen muss, und es entspringen hieraus in der Entwicklungsperiode junger Chemiker früher oder später einmal Schwierigkeiten, zu deren Ueberwindung bei dem grossen Aufwande an Mitteln, welche das Studium der Chemie fordert, äussere Umstände nicht immer günstig genug sich gestalten.

Es sind nun lediglich auch im Laboratorio beim Unterrichte gemachte Erfahrungen, welche mich zu der Ueberzeugung gebracht haben, dass viele der Schwierigkeiten, die dem sich ausbildenden Chemiker entgegentreten, dadurch beseitigt werden können, dass man sein Streben vorzugsweise auf den Geist der fortschreitenden Wissenschaft richtet, und weniger Gewicht auf die positive Kenntniss der einzelnen Thatsachen legt, als es häufig geschieht.

Dieser Geist der Chemie liegt in den Methoden, deren Zahl viel geringer ist, als die der Thatsachen, welche aus ihnen fliessen.

Die Aufgabe, sich mit den Leistungen der verschiedenen Methoden der Chemie so weit bekannt zu machen, dass man darüber ein auf eigne Erfahrung gegründetes Urtheil fällen kann, ist zu lösen, und aus dieser Ueberzeugung entsprang bei mir der Wunsch, für junge Männer, welche der Chemie nicht blos beiläufig einige Zeit widmen, sondern dieselbe zu ihrem Berufe machen wollen, ein Compendium der chemischen Methoden abzufassen, in der Absicht, das Studium der Chemie dadurch zu erleichtern. Dass dieses Werk diesen Zweck erfüllen und ein nützliches sein möge, sind die ganzen Hoffnungen, mit welchen ich es hiermit der Oeffentlichkeit übergebe.

Was die Haltung des Werkes anbetrifft, so war es ursprünglich meine Absicht, die Methoden in viel engerem Sinne darin zu behandeln, und die analytischen ganz auszuschliessen. Bei der Ausführung aber stellte es sich heraus, dass bei Befolgung dieses Principes die Reihen, welche den Hauptgegenstand der einzelnen Abschnitte und Capitel ausmachten, gar zu lückenhaft ausfielen, und ich habe deshalb ein anderes Maass genommen. Dieses war das Bedürfniss im Laboratorio. In der Voraussetzung, dass die gewöhnlichen Hülfsmittel vorhanden, sollte dieses Compendium weitere Anleitung geben und beim Arbeiten im Laboratorio zum Nachschlagen dienen, und deshalb sind häufig auch Methoden darin aufgenommen, welche eigentlich der Analyse angehören.

Möckern bei Leipzig, den 1. Juni 1859.

Der Verfasser.

EINLEITUNG.

Von dem heutigen Standpunkte der Chemie blicken wir rückwärts auf ein in die Breite fleissig bearbeites Feld. In einer verhältnissmässig kurzen Zeit wuchs die Anzahl der entdeckten Thatsachen zu einer bedeutenden Grösse heran. Anders verhält es sich dagegen mit unseren Fortschritten in der Erkenntniss der tiefer liegenden Naturgesetze, welche das chemische Factum bedingen. Bei chemischen Verbindungen und Zersetzungen, wo wir die mit einander in Berührung gebrachten Stoffe kennen, ermitteln wir den Erfolg der chemischen Wirkung; die Ursachen aber, die Kräfte, welche thätig werden und sich ausgleichen, wo chemische Actionen eingeleitet und vollendet werden, kennen wir nicht.

In der That steht die Chemie, wenn wir nach ihren in die Tiefe des Gebietes gehenden Leistungen fragen, den exacten Naturwissenschaften noch weit nach. Aber es kann dabei keinem Zweifel unterliegen, dass sie selbst gerade diesen Wissenschaften angehört; die reine Chemie wird in Zukunft mehr und mehr der Physik sich anschliessen, und die Lehre von den chemischen Verbindungen und Zersetzungen wird mit der Zeit zu einer Mechanik der Atome ausgebildet werden.

Mag nun immerhin die Zukunft der Chemie weit grösser sein als ihre Gegenwart, so bietet vielleicht keine Periode der Chemie dem Forscher ein so hohes Interesse wieder dar, wie ihre jetzige lebensfrische Zeit, in der die früher angehäuften Thatsachen zu einem Ganzen sich gestalten und hier und da schon einige Lichtstrahlen hereinbrechen, die uns das Ziel erkennen lassen, welchem der Fortschritt zueilen soll.

Ganz abgesehen von dem bedeutenden Einflusse, den die neuere Chemie auf andere Wissenschaften und auf das Leben ausübte, muss uns die Fruchtbarkeit derselben, insofern sie unsere Kenntniss an chemischen Verbindungen erweiterte, in die Augen springen, und was sie eben vor der früheren bevorzugt, ist das entschiedener hervortretende Bestreben, die Entdeckungen immer mehr planmässig zu machen. Man sucht weniger eine einzelne Verbindung darzustellen, um eine Entdeckung zu machen, als durch die zu entdeckende Verbindung eine vorhandene erkannte Lücke auszufüllen, um ein aufgestelltes Princip zu bewahrheiten. Der Versuch wird somit in der That eine an die Natur gestellte Frage, deren Beantwortung der Forscher, ihres Inhaltes sich selbst bewusst, entgegen sieht.

Dieser Richtung der neueren Chemie verdanken wir denn zahlreiche klare Methoden zur Verfolgung eines bestimmten Zieles. Jede wahre Methode wird zu einer ausdauernden Quelle, aus der eine Entdeckung nach der andern hervorgeht, und so wie eine neue Methode ans Licht tritt, ist der Zukunft die Nothwendigkeit auferlegt, eine Anzahl von Entdeckungen zu machen, eine Nothwendigkeit, der sie naturgesetzlich Folge leisten muss.

Die Anerkennung einer so hohen Bedeutung der Methode gab die Veranlassung zur Abfassung dieses Werkes.

Wir beginnen es mit der Aufzählung der Elemente und einer kurzen Darstellung des Systems, welches dem Plane der Methoden als Grundlage dient.

Die Elemente mit ihren Atomgewichten sind:

1. Gruppe. Metalloide.

Wasserstoff,	H = 1	Schwefel,	S = 16	Chlor,	Cl = 35,5
Sauerstoff,	O = 8	Selen,	Se = 39,7	Brom,	Br = 80,0
Stickstoff,	N = 14	Tellur,	Te = 64,2	Iod,	I = 127
Kohlenstoff,	C = 6			Fluor,	Fl = 19.
Phosphor,	P = 31	Bor,	Bo = 10,9		
Arsen,	As = 75,2	Kiesel,	Si = 22,2		
Antimon,	Sb = 128				

Summa = 16.

2. Gruppe. Kaliumgruppe.

Kalium,	K = 39,2
Natrium,	Na = 23,2
Lithium,	Li = 6,5

Summa = 3.

3. Gruppe. Magnesiumgruppe.

Magnesium, Mg = 12.

Summa = 1.

4. Gruppe. Calciumgruppe.

Calcium,	Ca = 20,0
Barium,	Ba = 68,5
Strontium,	Sr = 43,8

Summa = 3.

5. Gruppe. Aluminiumgruppe und die seltenen Metalle.

Chrom,	Cr = 26,8	Yttrium,	Y = 32,2	Titan,	Ti = 24,1
Aluminium,	Al = 13,7	Erbium,	Er = ?	Niobium,	Nb = 48,82
Beryllium,	Be = 6,96	Terbium,	Tr = ?	Tantal,	Ta = 49,25
Zirconium,	Zr = 22,4	Thorium,	Th = 59,6	Lanthan,	La = 47,0
				Cer,	Ce = 46,0
				Didym,	Di = 49.

Summa = 14.

6. Gruppe. Eisengruppe.		7. Gruppe. Molybdängruppe.	
Mangan,	Mn = 27,5	Vanadium,	V = 68,7
Eisen,	Fe = 28.	Molybdän,	Mo = 46
Kobalt,	Co = 29,5	Wolfram,	Wo = 92
Nickel,	Ni = 29,5	Gold,	Au = 197
Zink,	Zn = 32,5	Platin,	Pt = 98,7
Uran,	Ur = 60.	Iridium,	Ir = 98,7
	Summa = 6.	Zinn,	Sn = 59.
			Summa = 7.

8. Gruppe. Bleigruppe.

Palladium,	Pal = 53,3	Kadmium,	Cd = 55,8	Silber,	Ag = 108
Osmium,	Os = 99,4	Blei,	Pb = 103,7	Quecksilber	= 100.
Ruthenium,	Ru = 52,1	Wismuth,	Bi = 208		
Rhodium,	Rh = 52,1	Kupfer,	Cu = 31,7		
			Summa = 10.		

Im Ganzen also 60 Elemente. Dazu das Norium?

Von diesen Elementen bilden die Metalloide:

Kohlenstoff	Schwefel
Wasserstoff	Phosphor
Sauerstoff	Chlor.
Stickstoff	
Summa = 7	

und die folgenden

Alkalimetalle,	Alkalierdmetalle,	Metalle
Kalium	Calcium	Eisen
Natrium	Magnesium.	
Summa 5		

die organische Materie und unentbehrlichen Aschenbestandtheile der Pflanzen- und Thierkörper, denen sich häufig noch hinzugesellen, meist in äusserst geringen Mengen und von untergeordneter Bedeutung:

Kiesel,	Mangan,
Jod,	Aluminium.
Brom,	

In Folgendem sind die wichtigsten Momente der Entdeckungen der Elemente zusammengestellt.

I. METALLOIDE.

Der Sauerstoff wurde 1774 von Priestley und auch von Scheele entdeckt. Priestley stellte ihn aus rothem Quecksilberoxyd und Scheele aus Braunstein und Schwefelsäure rein dar.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Das Selen wurde 1817 von Berzelius entdeckt, als er den Schlamm der Gripsholmer Schwefelsäurefabrik untersuchte.

Das Tellur wurde als neues Metall 1782 von Müller von Reichenstein zuerst in den Tellurerzen erkannt, was Klapproth 1798 bestätigte.

Das Chlor. Das salzsaure Gas ist von Priestley entdeckt. Scheele stellte aus Braunstein und Salzsäure 1774 zuerst das Chlor (dephlogistisirte Salzsäure) dar.

Das Iod wurde 1812 von Courtois entdeckt.

Das Brom entdeckte Balard 1826 in der Mutterlauge des Seewassers.

Das Fluor wurde 1771 von Scheele als Flusssäure und Fluorkiesel erhalten. Den Flussspath hatte 1670 Schwankhardt in Nürnberg zum Glasätzen angewandt, Marggraf hatte 1764 das Zerfressen einer Glasretorte, in der Schwefelsäure und Flussspath erhitzt worden waren, beobachtet. Ampère betrachtete 1810 die Flusssäure als Wasserstoffsäure von dem unbekannten Fluor und den Flussspath als Fluorcalcium.

Der Phosphor wurde 1669 von Brandt in Hamburg entdeckt.

Das Antimon. Basilius Valentinus beschrieb gegen Ende des 15ten Jahrhunderts seine Darstellung.

Das Arsen, seit längerer Zeit als arsenige Säure, Schwefelarsen bekannt, wurde zuerst 1733 von Brandt näher untersucht; die Arsensäure und das Arsenwasserstoffgas wurden von Scheele entdeckt.

Das Bor wurde 1808 von Humphry Davy und kurz darauf von Gay-Lussac und Thenard aus der Borsäure, die Homberg 1792 entdeckte, durch Kalium abgeschieden. Wöhler und Deville entdeckten 1857 die Methode zur Darstellung des krystallisirten Bors, des Bordiamants.

Das Silicium. Die Kieselerde wurde 1746 als eigenthümliche Erde von Pott angesehen, Carthäuser, Scheele, Bergmann untersuchten sie genauer. Smithson erklärte sie 1811 zuerst für eine Säure. Berzelius stellte 1823 zuerst das braune amorphe Silicium dar. Wöhler und Deville fanden 1856 die Methode zur Darstellung des krystallisirten Siliciums.

Der Kohlenstoff wurde von Lavoisier zuerst als besonderer Stoff betrachtet. Newton hatte aus der stark lichtbrechenden Kraft des Diamants zuerst geschlossen, dass derselbe Kohlenstoff enthalte. Die Florentiner Akademie hat den Diamant 1694 zuerst verbrannt.

Der Stickstoff. Rutherford zeigte 1772, dass das Verderben der Luft durch das Athmen nicht auf einer Umwandlung in Kohlensäure beruhe, dass vielmehr eine nicht athembare Luft schon von vorn herein in der Atmosphäre vorhanden sei. Scheele schied 1777 den Sauerstoff davon ab und auch Lavoisier erkannte ungefähr gleichzeitig mit Scheele, dass die Luft ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff sei.

Der Wasserstoff. Cavendish und Watt zeigten 1781, dass dieser Stoff bei seiner Verbindung mit Sauerstoff Wasser erzeuge. Lavoisier zerlegte das Wasser wieder in seine Bestandtheile. Früher hatte man geglaubt, dass der Rückstand, den das Wasser bei wiederholter Destillation aus Glasgefässen hinterlässt, in feste Substsanz verwandeltes Wasser sei, was von Lavoisier und Scheele widerlegt wurde. Dass der mit Luft gemengte Wasserstoff beim Entzünden explodire, ist von Lemery 1700

schon erwähnt. Die Entwickelung eines Gases beim Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure ist zuerst von PARACELSUS (Archidoxa) beschrieben. Die Entzündlichkeit dieses Gases ist von TURQUET DE MAYERNE im Anfange des 17. Jahrhunderts in seiner Pharmakopöe erwähnt.

II. KALIUMGRUPPE.

Das Kalium, 1807 von HUMPHRY DAVY durch Elektrolyse der Kali's dargestellt.

Das Natrium, 1807 von DAVY auf gleichem Wege dargestellt. Man hielt das Natron längere Zeit für identisch mit Kali. DUHAMEL erkannte 1736 die Verschiedenheit des Natrons vom Kali.

Das Lithium. Das Oxyd wurde 1817 von ARFVEDSON entdeckt.

III. MAGNESIUMGRUPPE.

Das Magnesium ist 1808 von DAVY dargestellt. Die Talkerde kam zu Anfang des 18ten Jahrhunderts zuerst von Rom aus in den Handel.

IV. CALCIUMGRUPPE.

Barium. Die Baryterde wurde von SCHEELE 1774 zuerst von den andern Erden unterschieden. DAVY stellte 1808 daraus das Metall dar.

Strontium. Der natürliche kohlensaure Strontian, der Strontianit wurde 1787 entdeckt. CRAWFORD vermuthete zuerst, dass er eine vom Baryt verschiedene Erde enthalte, was von HOPE und von KLAPPROTH im Jahre 1792 bestätigt wurde. H. DAVY stellte 1808 daraus das Metall dar.

Das Calcium wurde 1808 von H. DAVY dargestellt. Die Amalgame vom Calcium, Barium und Strontium waren etwas früher von BERZELIUS und PONTIN schon erhalten.

V. ALUMINIUMGRUPPE UND SELTENE METALLE.

Das Aluminium. MARGGRAF unterschied 1754 zuerst die Thonerde von anderen Erden. STAHL hielt die Erde des Alauns noch für Kalkerde. GEOFFROY wies sie 1728 zuerst im Thone nach. WÖHLER stellte 1828 das Metall pulverförmig und später in zusammengeschmolzenen Massen dar, und erkannte alle wesentlichen Eigenschaften dieses Metalls.

Cer. Das Oxyd wurde 1803 von KLAPPROTH und auch von BERZELIUS und HISINGER entdeckt. MOSANDER stellte später das Metall daraus dar.

Lanthan. Die Lanthanerde wurde 1839 als Begleiter vom Ceroxyde von MOSANDER entdeckt.

Didym. Das Didymoxyd wurde als Begleiter vom Lanthan und Cer von MOSANDER 1841 aufgefunden. Das Metall ist noch nicht daraus dargestellt worden.

Yttrium. Die Vttererde ist 1794 von GADOLIN entdeckt. Das Metall ist von WÖHLER 1828 zuerst daraus abgeschieden.

Erbium. ⎫ Die Erden als Begleiter von der Yttererde von Mo-
Terbium. ⎭ SANDER 1843 nachgewiesen.

Beryllium. Die Beryllerde ist 1798 von VAUQUELIN entdeckt. Das Metall wurde von WÖHLER und von BUSSY 1828 zuerst daraus dargestellt.

Thorium. Die Thorerde entdeckte BERZELIUS 1815. Das Metall wurde ebenfalls von BERZELIUS zuerst dargestellt.

Zirconium. Die Zirconerde wurde von KLAPPROTH 1789 entdeckt. BERZELIUS stellte 1824 das Zirconium daraus dar.

Titan. Die Titansäure wurde 1791 von GREGOR im Menakit, 1794 von KLAPPROTH im Rutil aufgefunden. WÖHLER fand 1849, dass das kupferfarbene Titan, das man bis dahin für das Metall gehalten, Cyanstickstofftitan sei, und stellte nun das reine Metall dar, das, wie es BERZELIUS durch Reduction aus Fluortitankalium mittels Kalium abgeschieden hatte, grau aussieht.

Tantal. Die Tantalsäure ist 1801 von HATCHETT und 1802 von ECKEBERG aufgefunden. WOLLASTON zeigte, dass das von beiden Chemikern entdeckte Oxyd eins und dasselbe sei. BERZELIUS stellte aus dem Fluortantalkalium mittels Kalium 1824 das Tantal dar.

Niobium wurde von H. ROSÈ 1846 als Begleiter vom Tantal entdeckt.

Chrom wurde 1797 von VAUQUELIN entdeckt.

VI. EISENGRUPPE.

Eisen zu Moses Zeiten schon bekannt.

Kobalt. BRANDT stellte das (unreine) Metall zuerst 1733 dar.

Nickel wurde 1751 von CRONSTEDT im Kupfernickel entdeckt.

Uran. Das in der Pechblende enthaltene Uranoxydoxydul Ur_3O_4 entdeckte KLAPPROTH 1789. Man hielt bis 1841 das im Kohlentiegel erhaltene Oxydul UrO für das Metall. PELIGOT stellte 1841 das Metall durch Zerlegen des grünen Uranchlorürs mittels Kalium dar.

Mangan. Die Manganerze hielt man lange für Eisenerze. POTT 1740, KAIM und WINTERL 1770, ferner SCHEELE und BERGMANN 1774 wiesen die Verschiedenheit der Oxyde von den Eisenoxyden nach. GAHN stellte das Metall dar.

Das Zink. Der Galmei war den Alten bekannt. PARACELSUS erwähnt zuerst das Metall.

VII. MOLYBDÄNGRUPPE.

Wolfram. Die Wolframsäure ist 1781 von SCHEELE entdeckt. Das Metall wurde von den Gebrüdern DE LUYART dargestellt.

Molybdän. Die Molybdänsäure wurde 1778 von SCHEELE entdeckt. HIELM stellte 1782 das Metall dar.

Vanadium. Die Vanadinsäure ist von DEL RIO 1801 im braunen Bleierze von Zimpan bemerkt. COLLET DESCOTILS erklärte das Metall, das DEL RIO Erythronium benannt hatte, für Chrom, worauf DEL RIO seine

Entdeckung zurücknahm. 1830 entdeckte SEFSTRÖM das Vanadium in Eisen und Eisenfrischschlacken. WÖHLER wies dann die Identität zwischen dem Metalle DEL RIO's und SEFSTRÖM's nach.

Das Zinn ist seit Moses Zeiten bekannt.

Das Gold seit den ältesten Zeiten bekannt.

Das Platin kam 1741 nach Europa und ward im Goldsande des Flusses Pinto gefunden.

Das Iridium wurde von TENNANT 1804 mit dem Osmium zugleich erkannt. FOURCROY und VAUQUELIN hatten das Osmiumiridium im Platinrückstande bemerkt, aber für ein einfaches Metall gehalten.

VIII. BLEIGRUPPE.

Osmium. S. Iridium.

Das Palladium ist 1803 von WOLLASTON entdeckt.

Das Ruthenium ist von CLAUS, nachdem OSANN 1828 in den Rückständen vom sibirischen Platin noch (zwei) Metalle bemerkt hatte, aus diesen Rückständen abgeschieden.

Das Rhodium wurde 1804 von WOLLASTON entdeckt.

Das Cadmium ist 1818 gleichzeitig von STROMEYER und HERMANN entdeckt.

Das Wismuth ist sehr lange schon bekannt und von AGRICOLA bereits 1529 als eigenthümliches Metall genannt.

Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber sind seit den ältesten Zeiten bekannt.

Die Atomgewichte der Elemente wurden von BERZELIUS zuerst bestimmt. BERZELIUS erkannte zu Anfang dieses Jahrhunderts das Naturgesetz der chemischen Proportion aus den ihm vorliegenden RICHTER'schen Untersuchungen und begründete bald darauf durch eine Reihe bewunderungswürdiger analytischer Methoden, die er selbst behufs der Bestimmung der Atomgewichte erfand, die heutige Stöchiometrie.

Vor BERZELIUS hatte bereits WENZEL (1777) über die Erscheinung, dass bei der Wechselzersetzung von zwei neutralen Salzen wiederum neutrale Producte entstehen, Versuche angestellt, aus denen er schloss, dass die Mengen von verschiedenen Alkalien und Erden, welche von einem und demselben Quantum einer gewissen Säure gesättigt werden, auch von jeder anderen Säure ein und dasselbe Quantum bedürfen.

Bald nach WENZEL zeigte RICHTER (1789 bis 1802), dass die Gewichtsmengen der Basen, welche mit einem bekannten Gewichte der verschiedenen Säuren neutrale Salze bilden, einander proportional sind; dasselbe Gesetz wies er im Gegensatze zu den Basen auch bezüglich der Säuren nach. Die Gewichtsmengen der alkalischen Erden und Basen, welche z. B. 1000 Theile einer und derselben Säure neutralisiren, nannte er Massenreihe, Neutralitätsreihe der Basen. Er bestimmte solche Reihen für Säuren und Basen. RICHTER lehrte ferner durch Versuche über die Fällbarkeit eines aufgelösten Metalls aus seiner Lösung durch ein anderes, dass das Sättigungsvermögen eines Oxyds von seinem

Sauerstoffgehalte abhängt. Von Richter rührt auch die Bezeichnung Stöchiometrie (Messkunst chymischer Elemente) her.

Richter setzte dabei hinsichtlich der chemischen Verbindungen schon voraus, dass Säuren und Basen sich immer in bestimmten Verhältnissen verbinden. Die Ansicht, dass die chemischen Verbindungen nach einer einzigen oder doch nur nach wenigen bestimmten Proportionen vor sich gehen, finden wir ferner bei Bergmann, Lavoisier und um das Jahr 1800 allgemein angenommen. Zu dieser Zeit wurde dieser Satz der Gegenstand eines lebhaften Streites, der durch Berthollet hervorgerufen wurde, indem derselbe mit einer neuen Lehre auftrat und behauptete, dass die Bestandtheile sich in allen Verhältnissen oder innerhalb gewisser Grenzen zu mehreren chemischen Verbindungen vereinigen können. Gegen Berthollet erhob sich Proust und bewies doch eine Reihe von Arbeiten, die er 1801 begonnen hatte, dass die Bildung der Oxyde, Schwefelverbindungen und Salze ganz allgemein an bestimmte Proportionen gebunden sei. Dieser Streit zwischen Berthollet und Proust dauerte bis 1808, zu welcher Zeit die Ueberzeugung, dass die chemischen Verbindungen in wenigen bestimmten unveränderlichen Proportionen vor sich gehen, ein für allemal Platz nahm.

Während der Zeit, wo unter den französischen Gelehrten jener Streit verhandelt wurde, hatte der Engländer Dalton (in den Jahren 1800—1804) einen bedeutenden Schritt zur Entdeckung der Stöchiometrie weiter gethan.

Dalton hatte durch Analyse des ölbildenden Gases und des Sumpfgases gefunden, dass das letztere genau doppelt so viel Wasserstoff auf dieselbe Menge Kohlenstoff enthält als ersteres, und somit das Gesetz der multipeln Proportionen entdeckt. Er hatte bereits die Ansicht ausgesprochen, dass die chemischen Verbindungen durch Aneinanderlegen untheilbarer Atome der Elemente entstünden, und stellte zuerst den Satz auf, dass das Atomgewicht einer Verbindung durch die Summe der Atomgewichte ihrer Bestandtheile gegeben sei.

Gegenüber diesen ersten Bemühungen der Bestimmung der chemischen Proportionen nach Gewichten vor Berzelius ist hinsichtlich der Bestimmung der Proportionen nach Maasstheilen Folgendes hervorzuheben. Lavoisier und Laplace hatten schon 1783 Versuche über die Proportion, in der Wasserstoff und Sauerstoff sich verbinden, angestellt. Sie fanden die Proportion: 1 Maass Sauerstoff gegen 1,91 Wasserstoff. Bei einer bald darauf mit Meusnier angestellten Untersuchung fand Lavoisier das Verhältniss 12 Vol. Sauerstoff, gegen 23 Vol. Wasserstoff. Später (1790) fanden Fourcroy, Vauquelin, Seguin die Proportion 100 Vol. Sauerstoff gegen 205 Vol. Wasserstoff.

Gay-Lussac, nachdem derselbe 1805 gemeinschaftlich mit Alexander von Humboldt dieses Verhältniss genau = 1 : 2 gefunden hatte, erkannte zuerst, dass die Elemente sich in sehr einfachen Raumverhältnissen mit einander verbinden, und wies dieses 1808 nach für Wasser, Ammoniak, die Verbindungen von Salzsäuregas, Fluorboron mit Ammoniak, die von schwefliger Säure mit Sauerstoff zu Schwefelsäure, und für das Kohlen-

säuregas. Gay-Lussac zeigte ferner, dass bei der Verbindung von Gasen Verdichtungen nach einfachen Zahlenverhältnissen statt haben.

Berzelius' Arbeiten über die chemischen Proportionen haben schon vor 1808 begonnen, zu einer Zeit, wo Dalton's Gesetz der multipeln Proportion und dessen atomistische Theorie und Gay-Lussac's Entdeckungen über die Gesetzmässigkeit bei der Verbindung von Gasen noch nicht allgemein bekannt geworden waren. Als diese bekannt wurden, bestätigte Berzelius dieselben schon durch viele gewonnene analytische Resultate. Die erste vollständige Atomgewichtstabelle veröffentlichte Berzelius 1815, eine zweite 1826, und er nahm bis zum Ende seines Lebens an den Wiederholungen von Atomgewichtsbestimmungen Antheil, welche durch die Erkenntniss von Fehlerquellen in der Bestimmungsmethode von anderen Chemikern später für nöthig erachtet wurden. (Berzelius geb. zu Vafersunda bei Linkoeping den 26. Aug. 1779, starb am 1. Aug. 1848 zu Stockholm.)

Wiederholungen von Atomgewichtsbestimmungen nach genaueren Methoden, als sie Berzelius zu der Zeit, wo er die Atomgewichte zuerst bestimmte, zu Gebote standen, haben in neuerer Zeit besonders Dumas, Erdmann und Marchand und Marignac ausgeführt. Zum Theil wurden diese Unternehmungen speciell von der Absicht geleitet, die von dem Engländer Prout 1815 aufgestellte Hypothese, die Atomgewichte der Elemente seien ganze Multipla vom Atomgewichte des Wasserstoffs, zu prüfen.

Die folgenden Paragraphen enthalten die Principien, nach denen das Material dieses Werks behandelt wird. Der ganzen Anschauungsweise liegt das Gerhardt'sche System zu Grunde.

§. 1. Wir setzen voraus, die Atome eines jeden Elementes, dem wir eine chemische Action zuschreiben, seien auf eine gewisse Weise organisirt. Die Natur dieser Organisation kennen wir bis jetzt durchaus nicht. Eine solche Organisation von Elementen bezeichnen wir mit dem Ausdrucke Molecul. Chemische Reactionen finden nur statt zwischen Moleculen, nicht zwischen Atomen.

§. 2. Das Molecul besteht bei Zugrundlegung der vorstehenden Atomgewichte aus mindestens zwei Atomen. Die einfachsten Molecule sind die des Wasserstoffs und der Metalle. Die Verschiedenheit der Reactionen, welche die bis jetzt bekannten Körper zeigen, macht es nothwendig, den Moleculen selbst eine verschiedene Organisation zuzuschreiben. Das Symbol, welches eine gewisse Organisation zum Unterschiede von anderen ausdrückt, heisst der Typus eines Moleculs. Beispiele: Der Typus des Wasserstoffmoleculs ist $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$. Bezeichnet M allgemein ein Metall, so ist der Typus der Metalle $\left.\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right\}$ also derselbe, so dass letzterer als Wasserstofftypus angesehen werden kann, worin jedes H durch ein Metall vertreten ist. Ein anderer Typus ist der des Wassers $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$

und der der Metalloxyde $\left.\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right\}O_2$, wobei letzterer als Wassertypus angesehen werden kann, worin jedes H durch ein Metall ersetzt worden ist.

§. 3. Alle Veränderungen, welche hinsichtlich des Molecularzustandes eines Elementes bei chemischen Reactionen eintreten, müssen aus Wechselzersetzung mindestens zweier Molecule erklärt werden.

Die einfache Reaction des Kaliums auf Wasser, wobei Kalihydrat gebildet und Wasserstoff frei wird, ist nicht auszudrücken durch die Gleichung:

$$H_2O_2 + K = KO, HO + H,$$

sondern durch die Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

§. 4. Wasserstoff und Sauerstoff sind die typenbedingenden Elemente. Die dadurch gebildeten Typen sind die normalen. Der Sauerstoff ausserhalb der Klammer kann in einem normalen Typus vertreten werden durch Schwefel, Selen, Tellur. Dadurch entstehen abgeleitete Typen. Beispiele:

Wasser.	Schwefelwasserstoff.	Selenwasserstoff.	Tellurwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Se_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Te_2$

Typen, welche im Allgemeinen in ihren chemischen Reactionen mit denen des Wassers Aehnlichkeit haben.

Der Wasserstoff innerhalb der Klammer kann vertreten werden in den normalen wie abgeleiteten Typen

1) durch Chlor, Iod, Brom, Fluor,

2) durch die Metalle und Radicale.

§. 5. Die Typen sind einatomig, zweiatomig, dreiatomig, vielleicht mehratomig. Die polyatomigen Typen werden durch Multipliciren des einatomigen Typus mit 2, 3 etc. abgeleitet. Beispiele:

$$\text{Einatomiger Wasserstoff-Metalltypus} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \quad \text{Einatomiger Wassertypus} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\text{Zweiatomiger Wasserstofftypus} = \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\} \quad \text{Zweiatomiger Wassertypus} = \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

$$\text{Dreiatomiger Wasserstofftypus} = \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\} \quad \text{Dreiatomiger Wassertypus} = \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$$

§. 6. Radicale heissen diejenigen Atomgruppen, welche ein Atom eines Elementes so vertreten können, dass die Atomgruppe dieselbe oder eine chemischähnliche Rolle spielt, wie das vertretene Element. Beispiele:

Der Wassertypus ist $\left.\begin{matrix}\alpha H\\\beta H\end{matrix}\right\}O_2$. Demselben Typus gehört an:

Das Kalihydrat $\left.\begin{matrix}K\\\beta H\end{matrix}\right\}O_2$, aber auch

Der Holzgeist $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\\beta H\end{matrix}\right\}O_2$. Die Gruppe C_2H_3 Methyl ist daher ein Radical, welches das Atom αH, K in dem Wassertypus ersetzt hat und eine

chemischähnliche Rolle spielt, wie die Metalle: H = Wasserstoff, K = Kalium etc.

§. 7. Die wasserstoffvertretenden Elemente und Radicale sind selbst einatomig, zweiatomig, dreiatomig, vielleicht mehratomig.

Ein einatomiges Element oder Radical ersetzt in einem Typus H_1. Beispiele:

Einatomige Elemente und Radicale: Cl, I, Br, K, Ba, NH_4 Ammonium, C_2H_3 Methyl, C_4H_5 Aethyl, NH_2 Amid, NC_2 Cyan.

Einatomiger Wasserstofftypus.	Salzsäure.	Chlorkalium.	Iodwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}\alpha H\\ \beta H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\alpha H\\ Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\alpha H\\ I\end{matrix}\right\}$
	Ammoniak.	**Blausäure.**	**Aethylwasserstoff.**
	$\left.\begin{matrix}H\\ NH_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\ NC_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\ \beta H\end{matrix}\right\}$

Einatomiger Wassertypus.	Kalihydrat.	Ammoniumoxydhydrat.	Holzgeist.	Weingeist.
$\left.\begin{matrix}\alpha H\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}K\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}NH_4\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$

Ein zweiatomiges Metall oder Radical ersetzt in einem Typus H_2.

Zweiatomige Metalle sind unter Umständen Zn,, Zinn, Pt,, Platin. Zweiatomige Radicale C_2O_2 Carbonyl, C_4O_4 Oxalyl, S_2O_2 Thionyl (Radical der schwefligen Säure), S_2O_4 Sulphuryl (Radical der Schwefelsäure), C_4H_4 Elayl, C_6H_6 Propylen etc. Beispiele:

Zweiatomiger Wasserstofftypus.	Entsprechendes Chlorid.	Platinchlorid.	Zinnchlorid.
$\left.\begin{matrix}\alpha H_2\\ \beta H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\alpha H_2\\ \beta Cl_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Pt_{,,}\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Sn_{,,}\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$
	Ferrocyanwasserstoff.	**Thionylchlorid.**	
	$\left.\begin{matrix}(Cy_3Fe)\\ H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}S_2O_2\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$	

Zweiatomiger Wassertypus.	Platinoxydhydrat.	Zinnoxydhydrat.	Kohlensäure.	Oxalsäure.
$\left.\begin{matrix}\alpha H_2\\ \beta H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}Pt_{,,}\\ \beta H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}Sn_{,,}\\ \beta H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ \beta H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\ \beta H_2\end{matrix}\right\}O_4$
Schweflige Säure.	**Schwefelsäure.**	**Glycol.**	**Propylglycol.**	
$\left.\begin{matrix}S_2O_2\\ \beta H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\ \beta H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ \beta H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\ \beta H_2\end{matrix}\right\}O_4$	etc.

Ein dreiatomiges Radical vertritt in einem Typus H_3.

Dreiatomige Elementenmolecule sind das Doppelatom vom Eisen Fe_2, vom Aluminium Al_2, vom Chrom Cr_2, vom Mangan Mn_2.

Dreiatomige Radicale C_6H_5 Glyceryl, PO_2 Phosphoryl. Beispiele:

Dreiatomiger Wasserstofftypus.	Eisenchlorid.	Chloraluminium.	Ferridcyanwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}\alpha H_3\\ \beta H_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Fe_2\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Al_2\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}(Cy_6Fe_2)\\ H_3\end{matrix}\right\}$

Dreiatomiger Wassertypus.	Eisenoxydhydrat.	Phosphorsäure.	Glycerin.
$\left.\begin{matrix}\alpha H_3\\ \beta H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}Fe_2\\ \beta H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}PO_2\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$.

Vielleicht existiren auch halbatomige Radicale und Metalle.

§. 8. Ein und dasselbe Metall und ein und dasselbe Radical kann unter Umständen einatomig, unter anderen Umständen 2-, 3-, mehratomig sein.

Im Eisenoxydul ist Fe einatomig.

Im Eisenoxyde ist das Doppelatom Fe_2 dreiatomig.

Im Zinnoxydul, Platinoxydul sind Sn, Pt einatomig.

Im Zinnoxyde, Platinoxyde sind Sn, Pt zweiatomig.

In der Annahme von mehratomigen Radicalen erblicken wir die erste Berücksichtigung noch anderer Factoren als den des Gewichts der Elemente bei chemischen Verbindungen. In der That drückten die Symbole, welche ein chemisches Aequivalent bezeichnen, bis zur neuesten Zeit nichts weiter als die Gewichte aus, mit welchen zwei Elemente zu einer Verbindung zusammentreten. Die Aequivalente liessen sich daher nicht in Form von Gleichungen einander gegenüber stellen. Wenn 8 Gewichtstheile Sauerstoff 1 Gewichtstheil Wasserstoff im Wasser äquivalent sind, so lässt sich daraus nichts weiter als die Summe 9 bilden, die sie im Wasser zusammen ausmachen.

Berücksichtigt man dagegen neben dem Atomgewichte auch noch die spec. Wärme, so kann man die Aequivalente zufolge der Proportion, dass die Atomgewichte zweier Elemente sich umgekehrt verhalten, wie deren specifische Wärme, in Gleichungen ausdrücken.

Man setze beispielsweise einmal die specifische Wärme des Moleculs $O_2 = 1$, und die eines Metallmoleculs $(M_2) = \omega'$; denkt man nun ω' continuirlich veränderlich, bis bei gewissen einfachen Verhältnissen von ω'', ω''' ... zu ω' wiederum eine chemische Verbindung desselben Metalls möglich wird, etwa wenn $\omega'' = 2\,\omega'$ geworden ist, so hat man

$$\text{I. } M_2 . \omega' = O_2 . 1 \text{ und II. } \omega'' . M = O_2 . 1.$$

Das Metall M habe z. B. das Atomgewicht 59, die Gleichung

$$\text{I. gäbe dann } 2.59.\omega' = 16.1,$$

$$\text{II. gäbe dann } 59.2\,\omega' = 16.1.$$

Somit erscheint dann den chemischen Erfordernissen des Productes 16.1 einmal durch ein einfaches M, ein andermal durch 2 Atome desselben Metalls in einem anderen Zustande der Wärme Genüge geleistet. Man kann sich also sehr wohl eine Vorstellung davon machen, dass z. B. das Zinn im Zinnoxydule Sn, = 59 nur H und im Zinnoxyde Sn,, = 59 in einem anderen Zustande H_2 vertritt. Die Kommata , und ,, zeigen die ein- und zweiatomige Natur bei unverändertem Atomgewichte an.

Gerhardt hatte zuerst, um in seiner Weise die Formeln der Sesquioxyde durch Wassertypen ausdrücken zu können, ohne Weiteres deren Atomgewichte selbst verändert. Er schrieb

das Eisenoxyd	das Oxydul
$\left.\begin{matrix}fe\\ fe\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}Fe\\ Fe\end{matrix}\right\}O_2$

und nahm an, das Eisen habe je nach den Umständen die Aequivalente

$$fe = \frac{2}{3} Fe. \qquad Fe = 28.$$

Diese Annahme hat mit Recht keinen Beifall gefunden, und GERHARDT hat im IV. Bande seines uns hinterlassenen Werkes schliesslich auch die mehratomigen Elemente und Radicale angenommen.

§. 9. In einem einatomigen Typus kann, wie sich von selbst versteht, nur ein einatomiges Element oder Radical für H eintreten. In einem zweiatomigen Typus können für 2 Aeq. eines einatomigen Radicals 1 Aeq. eines zweiatomigen oder zwei Aeq. eines einatomigen Radicals eintreten; und umgekehrt. In einem dreiatomigen Typus können drei Aeq. eines einatomigen Radicals oder Elementes durch ein einziges Aeq. eines dreiatomigen Radicals, oder durch ein Aeq. eines einatomigen + ein Aeq. eines zweiatomigen oder durch 3 Aeq. eines einatomigen ersetzt werden.

§. 10. Zwei Radicale können sich mit einander zu einem dritten vereinigen, dessen Natur durch eines der darin enthaltenen vorzugsweise bestimmt wird. Solche Radicale heissen gepaarte Radicale. Beispiele: Das zweiatomige Radical C_4H_4 Elayl und das zweiatomige Radical der Schwefelsäure S_2O_4 Sulphuryl vereinigen sich zu einem Radical $C_4H_4S_2O_4$, das sich ähnlich verhält wie das Sulphuryl selbst; z. B.

Schwefelsäure.	Schwefels. Ammoniak.	Amid der Schwefelsäure.
$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H\,H \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H,NH_4 \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H,NH_2 \end{matrix}\right\} O_2$
Isäthionsäure.	Isäthions. Ammoniak.	Taurin.
$\left.\begin{matrix} (C_4H_4S_2O_4) \\ H\,H \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} (C_4H_4S_2O_4) \\ H,NH_4 \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} (C_4H_4S_2O_4) \\ H,NH_2 \end{matrix}\right\} O_2$

§. 11. Radicale, welche in ihrer Zusammensetzung um C_2H_2 verschieden sind, haben ähnliche chemische Eigenschaften und heissen nach GERHARDT homologe. Die Verbindungen, welche diese Radicale, indem sie in Typen figuriren, darstellen, heissen homologe Verbindungen und von solchen Verbindungen zeigen die in der Reihe einander nahe stehenden ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften.

§. 12. Die normalen Radicale bestehen aus 2 oder mehreren von den vier Elementen: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff.

§. 13. Der Wasserstoff in einem Radicale kann vertreten werden Atom für Atom durch

Chlor, Iod, Brom, Fluor.

Ferner durch Radicale.

Den Sauerstoff in einem Radicale können ersetzen

Schwefel, Selen, Tellur.

Der Stickstoff kann ausgetauscht werden gegen

Phosphor, Arsen, Antimon.

Der Kohlenstoff hat keinen Vertreter.

Durch Vertretungen der Art entstehen die abgeleiteten Radicale.

§. 14. Der **Kohlenstoff** kommt nicht anders als in paarer Anzahl in einem Radicale vor.

§. 15. Der **Sauerstoff** kommt nur in paarer Anzahl in einem Radicale vor, Vertreter desselben werden dabei statt seiner in Rechnung gebracht.

§. 16. Der **Wasserstoff**, oder die Summe der in einem Radicale vorhandenen Wasserstoffatome und der solche vertretenden Aequivalente ist unpaar in den ein- und dreiatomigen Radicalen, paar in den zweiatomigen Radicalen. Dabei sind die Aequivalente, nicht die Atome zu zählen.

In der Formel $\left.\begin{matrix}Fe_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ ist also Fe_2 nicht = 2 Aequivalenten, sondern = 3 Aeq. zu rechnen.

§. 17. Der **Stickstoff** kommt sowohl in unpaarer als paarer Anzahl in den verschiedenen Radicalen vor, je nachdem ein stickstoffhaltiges Radical 1, 2, 3 Aeq. Wasserstoff in anderen stickstofffreien Radicalen oder im Typus selbst vertritt.

§. 18. Da die Typen, welche nichts Anderes als die Ausdrücke für wirklich darstellbare chemische Verbindungen sind, alle paarzahlig aufgestellt sind, so folgt aus vorstehenden §. 13—17, dass in allen isolirbaren chemischen Verbindungen

1) die Summe aller Aequivalente zusammengenommen, und
2) die Sauerstoffäquivalente + der den Sauerstoff vertretenden Aequivalente,
3) die Summe aller Wasserstoff- + Stickstoffäquivalente + der diese vertretenden Aequivalente,
4) die Kohlenstoffäquivalente für sich

eine durch 2 theilbare Zahl ausmachen.

§. 19. Aus Vergleichung der §. 4 und 13 geht hervor, dass gewisse Elemente in mindestens 2 verschiedenen Formen in einer Verbindung enthalten sein können.

Die Wassertypen:

$$\left.\begin{matrix}\alpha H\\\beta H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}\alpha H_2\\\beta H_2\end{matrix}\right\}O_4 \qquad \left.\begin{matrix}\alpha H_3\\\beta H_3\end{matrix}\right\}O_6$$

führen ausserhalb der Klammer O_2, O_4, O_6. Wenn nun für αH, αH_2, αH_3 sauerstoffhaltige Radicale eintreten, so hat man zweierlei Sauerstoff zu unterscheiden: den im Radicale und den ausserhalb des Radicals. In diesen verschiedenen Stellungen hat der Sauerstoff ein verschiedenes Atomvolum (Kopp).

Das Atomvolum von jedem O innerhalb eines Radicals ist = 6,1.

Das Atomvolum von jedem O ausserhalb eines Radicals ist = 3,9 (Kopp).

§. 20. Das **Atomvolum**, mit welchem der Kohlenstoff in eine Verbindung eintritt, ist dem des Wasserstoffatoms gleich.

Jedes C hat das Atomvolum = 5,5 Kopp.

Jedes H hat das Atomvolum = 5,5 Kopp.

Dabei müssen wir es bis jetzt dahin gestellt sein lassen, ob nicht auch Kohlenstoff und Wasserstoff mit verschiedenem Atomvolum ange-

troffen werden. Denn es wäre möglich, dass, wenn in einem Typus $\left.\begin{matrix}\alpha HH\\ \beta HH\end{matrix}\right\}O_4$ nur eins der αH durch ein Radical, z. B. C_4H_5, ersetzt wird, der Wasserstoff in dem Radicale C_4H_5 ein anderes Atomvolum hätte als der im Typus stehen bleibende. Dasselbe könnte vom Kohlenstoffe gelten, wenn in einem Radicale selbst, z. B. in $C_{12}H_5$ Phenyl ein Aeq. H durch ein neues Radical, etwa C_2H_3, ersetzt wird: in dem resultirenden $C_{12}H_4C_2H_3 = C_{14}H_7$ dem Radicale des Benzalkohols $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\ H\end{matrix}\right\}O_2$, stände dann auch der Kohlenstoff an zwei verschiedenen Plätzen, und es könnten auch diesen verschiedene Atomvolume entsprechen.

§. 21. Wenn in den Typen die αH durch sauerstoffhaltige Radicale oder stark negative Elemente (Metalloide), wie Chlor, Iod, Brom, Kiesel, Bor, vertreten werden, so ist die entstandene Substanz meist eine Säure. Beispiele.

Typus.	Salzsäure.	Iodwasserstoff.	Bromwasserstoff.	Flusssäure.
$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cl\\ H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}I\\ H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Br\\ H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Fl\\ H\end{matrix}\right\}$

Typus.	Essigsäure.	Typus.	Kohlensäure.	Bernsteinsäure.
$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Typus.	Borsäure.	Kieselsäure.
$\left.\begin{matrix}H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}Bo\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}Si\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$

§. 22. Wenn in den Typen die αH durch sauerstofffreie Radicale vertreten sind, so entstehen meist neutrale oder basische Körper. Der Wassertypus giebt die Alkohole d. h. Oxydhydrate:

Typus.	Aethylwasserstoff.	Phenylwasserstoff.	Ammoniak.	Methylamin.	Aethylamin.
$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\ H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\ NH_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\ NH_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\ NH_2\end{matrix}\right\}$

Typus.	Alkohol.	Typus.	Glycol.
$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$

§. 23. Wenn die αH durch ein sauerstoffhaltiges Radical oder negatives Element, wie Chlor, Iod, Brom, und die βH durch ein sauerstofffreies Radical oder ein Metall vertreten sind, so ist die Substanz ein Salz, oder was dasselbe ist, sogenannter zusammengesetzter Aether.

Typus.	Chlorkalium.	Iodnatrium.	Brombarium.	Fluorcalcium.
$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cl\\ K\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}I\\ Na\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Br\\ Ba\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Fl\\ Ca\end{matrix}\right\}$

Typus.	Essigäther.	Essigsaures Kali.
$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ K\end{matrix}\right\}O_2$

Typus.	Neutral kohlens. Kali.	Neutral oxals. Kali.	Oxaläther.	Typus.	Kieselsäureäther.
$H_2\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ K\ K\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\ K\ K\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\ (C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}Si\\ (C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$

§. 24. Wenn in den Typen die αH und βH beide durch positive Radicale vertreten sind, so ist die Verbindung ein Aether. Sind die αH und βH beide durch negative Radicale vertreten, so ist die Verbindung ein Anhydrid. Beispiele:

Typus.	Aethyl-Aether.	Amyläther.	Aethylamyläther.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$

Typus.	Essigsäureanhydrid.	Benzoesäureanhydrid.	Acetyl-Benzoyl-anhydrid.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$

Typus.	Bernsteinsäureanhydrid.	Kohlensäureanhydrid.
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\C_8H_4O_4\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_4$

§. 25. Zur Bestimmung der Grösse einer Formel dient die Dampfdichte der flüchtigen Körper. Das Atomgewicht der Formel eines solchen wird nach dem Verhältnisse der Dichte des Dampfes desselben zur Dichte des Wasserstoffs festgestellt. Setzt man das Gewicht von 1 Maass Wasserstoff = 1, ebenso wie wir das Atomgewicht H = 1 setzen, so sollen die Atomgewichte der Molecule, die wir alle auf $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = 2$ beziehen, zu diesem letzteren Gewichte sich verhalten, wie das Gewicht von 1 Maass Dampf des flüchtigen Körpers zum Gewichte von 1 Maass Wasserstoff. Beispiele:

A. 1 Maass Wasserdampf wiegt 9 mal so viel als 1 Maass Wasserstoff.

Das Atomgewicht des Wassers soll daher zu dem Gewichte von H_2 sich verhalten wie 9 : 1. Nun ist aber

$$\frac{H_2O_2}{H_2} = \frac{18}{2} = \frac{9}{1}$$

B. Die Ausführung der Dampfdichte-Bestimmung vom Weingeist ergiebt, dass ein Maass Alkoholdampf 23 Mal so schwer ist als ein Maass Wasserstoff. Das Atomgewicht des Alkohols = x findet sich daher aus der Gleichung

$$\frac{x}{H_2} = \frac{23}{1}$$

$$\text{oder } x = 2 . 23 = 46.$$

Die Elementaranalyse des Weingeistes liefert nun für Weingeist die relativen Atomverhältnisse: C_2H_3O

$$\begin{aligned} C_2 &= 12 \\ H_3 &= 3 \\ O &= 8 \\ \hline & 23 \end{aligned}$$

Diese Formel muss folglich verdoppelt werden, wenn sie als chemisches Aequivalent des Weingeistes gelten soll, weil $C_4H_6O_2 = 46$ ist.

Die Atomgewichte der nicht flüchtigen Körper werden theils aus ihren

Zersetzungsproducten, theils aus den Quantitäten, welche einem flüchtigen Körper von festgestelltem Atomgewichte äquivalent sind, abgeleitet.

Die Formeln, welche jener Relation der Dampfdichte Genüge leisten, entsprechen 2 Vol. Dampf. Gewöhnlich aber sagt man: sie entsprechen 4 Vol. Dampf. (Bezüglich dieser Ausdrucksweise verweisen wir auf das XI. Capitel.)

Zu allen Beispielen, welche in Vorstehendem gewählt wurden, dienten nur die beiden Typen $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Gerhardt und andere Chemiker, welche ihm folgen, nehmen im Ganzen folgende Typen an:

Wasserstoff.	Wasser.	Ammoniak.	Ammonium.	Ammoniumoxydhydrat.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$N\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}$	$N\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}$	$\left.N\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Davon abweichend gehe ich bei Aufstellung der Typen von der Hypothese aus, dass die Typen selbst eine Reihe von Wasserstoffoxyden von den folgenden Formeln bilden:

Wasserstoff.	Wasser, Oxydhydrate, Oxyde.	Hyperoxyde.	
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_6$ etc.

diese und vielleicht noch höhere mit O_8 etc. bilden die Grundreihe. Durch Verdoppelung und Verdreifachung erhält man daraus die mehratomigen Typen.

Für die stickstoffhaltigen braucht man dabei nicht besondere Typen aufzustellen, denn man erhält die Typen, welche das Ammoniak, Ammonium, Ammoniumoxydhydrat und die übrigen ausdrücken, durch die Vertretung des Wasserstoffs in obigen Haupttypen durch Amid und Ammonium.

So ist z. B., wie schon oben gezeigt wurde,

$$\text{das Ammoniak} = \text{Wasserstoffamid} \left.\begin{matrix}H\\NH_2\end{matrix}\right\} \text{ oder } N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Da in dem Radicale Amid $N\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$ die Wasserstoffatome selbst wieder durch andere Radicale ersetzt werden können, so ist es übrigens häufig bequemer mit Gerhardt.

$$\text{Das Ammoniak } N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{das Ammoniumoxydhydrat } N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right. O_2$$

zu schreiben, und mit den einzelnen H nun die Substitutionen vorzunehmen.

Uebersicht über die Radicale und die Elemente, welche durch Radicale ersetzt werden können.

I. STICKSTOFFFREIE, POSITIVE. (ALKOHOLRADICALE).

A. Halbatomige. Hierher gehören vielleicht die Metalle M der Molecule Cu_2 Ag_2 Hg_2
in den Oxydulen dieser Elemente, denn man hat, wenn dem Gesetze der paaratomigen Typen Genüge geleistet werden soll,

Typus der Oxydhydrate.	Kupferoxydulhydrat.	Kupferoxydul.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}Cu_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = Cu_2O + HO$	$\left.\begin{matrix}Cu_2\\Cu_2\end{matrix}\right\}O_2 = 2\ Cu_2O.$

Dasselbe gilt für Silberoxydul, Quecksilberoxydul.

B. Einatomige (einsäurige). Hierher gehören die Metalle K. Na. Li. Ca. Ba. Sr. Mg. Fe. Pb. Ag. Cu. und alle anderen, deren Oxyde man bei dualistischen Formeln RO schreibt.

Ferner die Radicale: C_2H Protyl*
C_2H_3 Methyl
$C_{12}H_5$ Phenyl
$C_{20}H_7$ Naphthyl.

Aus der geringen Anzahl der vorstehenden Radicale leiten sich auf einfache Weise eine grosse Menge neuer ab.

1) Alkoholradicale, welche durch Hinzutreten von C_2H_2 zum Protyl entstehen; es sind die Radicale der Aldehyde oder damit isomerer Körper.

Protyl.	Unbekannt.	Akrylen.	Unbekannt.	Angelicylen.	Hypogäylen.	Oleylen.
C_2H	C_4H_3	C_6H_5	C_8H_7	$C_{10}H_9$	$C_{32}H_{31}$	$C_{36}H_{35}$

2) Alkoholradicale, welche durch Multipliciren der Grundform C_2H entstehen.

Protyl.	Unbekannte Glieder.				Rad. d. Benzalkohols.	Rad. d. Zimmtalkohols.
C_2H	C_4H_2	C_6H_3	C_8H_4	$C_{10}H_5$...	$C_{14}H_7$	$C_{18}H_9$ etc.

3) Alkoholradicale der Methylreihe, die bekannteste Reihe der organischen Chemie. Die Radicale sind:

Methyl.	Aethyl.	Propyl.	Butyl.	Valeryl.	Capronyl.	Oenanthyl.	Capryl.	Pelargonyl.
C_2H_3	C_4H_5	C_6H_7	C_8H_9	$C_{10}H_{11}$	$C_{12}H_{13}$	$C_{14}H_{15}$	$C_{16}H_{17}$	$C_{18}H_{19}$
Caprinyl.	Euodyl.	Lauryl.	Coccinyl.	Myristyl.	Stillistearyl.	Palmityl.	Margaryl.	
$C_{20}H_{21}$	$C_{22}H_{23}$	$C_{24}H_{25}$	$C_{26}H_{27}$	$C_{28}H_{29}$	$C_{30}H_{31}$	$C_{32}H_{33}$	$C_{34}H_{35}$	

* Das Radical C_2H wird häufig als Formyl, das nachfolgende homologe C_4H_3 als Acetyl bezeichnet. Diese Namen müssen aber nothwendig den sauerstoffhaltigen negativen Radicalen C_2HO_2 und $C_4H_3O_2$ verbleiben. Der Kohlenwasserstoff C_2H muss daher neu benannt werden, ich habe ihn mit dem Ausdrucke Protyl bezeichnet.

Stearyl.	Arachyl.	
$C_{36}H_{37}$	$C_{40}H_{41}$	etc.

4) Alkoholradicale, welche homolog mit Phenyl sind.

Phenyl.	Rad. d. Benzalkohols.	Xylenyl.	Cumenyl.	Cymenyl.
$C_{12}H_5$	$C_{14}H_7$	$C_{16}H_9$	$C_{18}H_{11}$	$C_{20}H_{13}$.

Naphthyl.

5) Alkoholradicale, welche Homologe vom Naphthyl $C_{20}H_7$ sind, sind noch nicht bekannt.

C. Zweiatomige (zweisäurige). Hierher gehören:

Die Metalle $Sn_{,,}$ $Pt_{,,}$ und andere, welche Oxydhydrate von der Formel

$$\left.\begin{matrix} M_{,,} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

bilden, ferner:

	Methylen.	Aethylen.	Propylen.	Butylen.	Valylen.	Caprolen.	
die Radicale	C_2H_2	C_4H_4	C_6H_6	C_8H_8	$C_{10}H_{10}$	$C_{12}H_{12}$	etc.

fügt man diese Radicale in den zweiatomigen Wassertypus, so liefern sie die zweiatomigen Alkohole:

Glycol.	Propylglycol.	Butylglycol etc.
$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_6H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} C_8H_8 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$.

D. Dreiatomige (dreisäurige). Hierher gehören die Doppelatome der Metalle Fe_2,Cr_2,Al_2,Mn_2 äquivalent = 3 H. Die Formeln ihrer Oxydhydrate und Oxyde sind:

Eisenoxydhydrat.	Chromoxydhydrat.	Thonerde.
$\left.\begin{matrix} Fe_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$	$\left.\begin{matrix} Cr_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$	$\left.\begin{matrix} Al_2 \\ Al_2 \end{matrix}\right\} O_6$

und die Radicale:

Protylen C_2H und Glyceryl C_6H_5.

Das Oxydhydrat des Glyceryls z. B. ist:

Typus.	Glycerin.
$\left.\begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$	$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6$.

E. Mehratomige Radicale sind vielleicht:

C_8H_6 viersäurig in dem unbekannten Alkohol $\left.\begin{matrix} C_8H_6 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_8$

$C_{10}H_5$ fünfsäurig in dem unbekannten Alkohol $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H_5 \end{matrix}\right\} O_{10}$

$C_{12}H_8$ in dem sechssäurigen Mannit $\left.\begin{matrix} C_{12}H_8 \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_{12}$.

II. STICKSTOFFFREIE NEGATIVE. (SÄURERADICALE).

Es folgen zunächst drei Ordnungen von negativen Radicalen, die denen der drei Ordnungen B. C. D. analog sind, nämlich:

F. Einatomige negative (einbasische) Elemente und Radicale, d. h. solche Radicale, die dem Typus, in den sie eintreten, den Charakter einer Säure geben, die ein At. Base sättigt.

a) Die einbasischen Elemente Cl, I, Br, Fl.

Diese geben bekanntlich, indem man sie in den Wasserstofftypus für H einsetzt:

Wasserstoff.	Salzsäure.	Iodwasserstoff.	Bromwasserstoff.	Fluorwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}I\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Fl\\H\end{matrix}\right\}$

b) Die wichtigsten einbasischen Radicale erhält man schematisch dadurch, dass man die einsäurigen der zweiten Ordnung (B) um die Carbonylgruppe C_2O_2 vermehrt, wie folgt:

Es geben die einsäurigen Radicale:	indem man C_2O_2 hinzuaddirt,	die einbasischen Säure-Radicale:
1) H Wasserstoff.	1) $C_2(H)O_2$	$= C_2HO_2$ Formyl,
2) C_2H Protyl.	2) $C_2(C_2H)O_2$	$= C_4HO_2$ Unbekannt.
3) C_2H_3 Methyl.	3) $C_2(C_2H_3)O_2$	$= C_4H_3O_2$ Acetyl.
3) $C_{12}H_5$ Phenyl.	4) $C_2(C_{12}H_5)O_2$	$= C_{14}H_5O_2$ Benzoyl.
5) $C_{14}H_7$ Radical d. Benzalkohols.	5) $C_2(C_{14}H_7)O_2$	$= C_{16}H_7O_2$ Toluyl.
6) $C_{18}H_{11}$ Cumenyl.	6) $C_2(C_{18}H_{11})O_2$	$= C_{20}H_{11}O_2$ Cumyl.

Es muss hierbei daran erinnert werden, dass Berthelot die Ameisensäure thatsächlich durch Erhitzen von Kalihydrat in Kohlenoxydgas dargestellt hat,

$$\underset{\text{Kalihydr.}}{\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2} + C_2O_2 = \underset{\text{Ameisens. Kali.}}{\left.\begin{matrix}C_2(H)O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2}.$$

Jedes auf diese Weise gebildete Säureradical liefert durch Hinzuaddiren von C_2H_2 ein neues homologes. Durch Homologie entwickeln sich aus dem Formyl C_2HO_2

die Radicale der Formylsäurereihe:

Acetyl.	Radical der Propylsäure.	Radical der Buttersäure.	Radical der Valeriansäure.	Radical der Capronsäure.
$C_4H_3O_2$	$C_6H_5O_2$	$C_8H_7O_2$	$C_{10}H_9O_2$	$C_{12}H_{11}O_2$
Radical der Oenanthsäure.	Radical der Caprylsäure.	Radical der Pelargonsäure.	Radical der Caprinsäure.	Radical der Euodinsäure.
$C_{14}H_{13}O_2$	$C_{16}H_{15}O_2$	$C_{18}H_{17}O_2$	$C_{20}H_{19}O_2$	$C_{22}H_{21}O_2$
Rad. d. Laurostearinsäure.	Radical der Cocinsäure.	Radical der Myristinsäure.	—	Radical der Palmitinsäure.
$C_{24}H_{23}O_2$	$C_{26}H_{25}O_2$	$C_{28}H_{27}O_2$	$C_{30}H_{29}O_2$	$C_{32}H_{31}O_2$
Radical der Margarinsäure.	Radical der Stearinsäure.	—	Radical der Arachinsäure.	—
$C_{34}H_{33}O_2$	$C_{36}H_{35}O_2$	$C_{38}H_{37}O_2$	$C_{40}H_{39}O_2$	etc.

Indem man zum Protyl die Gruppe C_2O_2 und dann nach und nach 1, 2, 3 . . . mal C_2H_2 hinzuaddirt, erhält man

die Radicale der Akrylsäurereihe.

Unbekannt.	Radical der Akrylsäure.	Unbekannt.	Radical der Angelicasäure.	
C_4HO_2	$C_6H_3O_2$	$C_8H_5O_2$	$C_{10}H_7O_2$	$C_{12}H_9O_2$
Radical der Damalursäure.			Radical der Campholsäure.	
$C_{14}H_{11}O_2$	$C_{16}H_{13}O_2$	$C_{18}H_{15}O_2$	$C_{20}H_{17}O_2$	u. s. w.

Radical der Oelsäure.	Radical der Döglingsäure.	Radical der Senfölsäure.	
$C_{36}H_{33}O_2$	$C_{38}H_{35}O_2$	$C_{44}H_{41}O_2$	u. s. w.

Ebenso entwickeln sich aus dem Benzoyl $C_{14}H_5O_2$ durch Hinzuaddiren von C_2H_2, C_4H_4, C_6H_6 etc. die Radicale der Benzoesäurereihe:

Benzoyl.	Toluylsäureradical.	Cuminsäureradical.	Säureradical.
$C_{14}H_5O_2$	$C_{16}H_7O_2$	$C_{20}H_{11}O_2$	$C_{22}H_{13}O_2$.

G. Zweiatomige negative (zweibasische Säureradicale). Hierher gehören die Radicale

Thionyl.	Sulphuryl.	Carbonyl.	Oxalyl.	Mesoxalyl.
S_2O_2	S_2O_4	C_2O_2	C_4O_4	C_6O_6.

Ganz ähnlich wie schematisch die einbasischen Radicale durch Hinzuaddiren von C_2O_2 zu den einatomigen Alkoholradicalen entstehen, bekommt man durch Hinzuaddiren von C_2O_2, C_4O_4, C_6O_6 zu den zweiatomigen Alkoholradicalen

$$C_2H_2,\ C_4H_4\ \text{etc.}$$

zweiatomige Säureradicale. Es läuft auf Eins hinaus, ob man so verfährt, oder ob man die Säureradicale C_2O_2, C_4O_4, C_6O_6 durch Hinzufügen von C_2H_2 steigert. Durch homologe Steigerung des Carbonyls C_2O_2 entstehen

die Radicale der Kohlensäure-Milchsäurereihe:

	Radical der Kohlensäure.	Radical der Glycolsäure.	Radical der Milchsäure.	Radical der Propylmilchsäure.	Radical der Butylmilchsäure.
	C_2O_2	$C_4H_2O_2$	$C_6H_4O_2$	$C_8H_6O_2$	$C_{10}H_8O_2$
ferner		$C_{12}H_{10}O_2$	$C_{14}H_{12}O_2$. . .	$C_{20}H_{18}O_2$	$C_{24}H_{22}O_2$ etc.

Durch homologe Steigerung des Oxalyls entstehen

die Radicale der Oxalsäure-Bernsteinsäurereihe.

	Oxalyl.	Radical der Malonsäure.	Succinyl.	—	Adipyl.
	C_4O_4	$C_6H_2O_4$	$C_8H_4O_4$	$C_{10}H_6O_4$	$C_{12}H_8O_4$
		Pimelyl.	Suberyl.	Lepargyl.	Sebacyl.
ferner		$C_{14}H_{10}O_4$	$C_{16}H_{12}O_4$	$C_{18}H_{14}O_4$	$C_{20}H_{16}O_4$.

Das Mesoxalyl C_6O_6 liefert bei gleicher Behandlung eine Reihe, die auch vielleicht in Extenso existirt, denn fügt man es in den zweiatomigen Wassertypus, so erhält man

Mesoxalsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_6O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_6H_2O_{10}$$

eine Säure, die den Anfangsgliedern der vorigen beiden Reihen durchaus entspricht. Durch homologe Steigerung erhält man daraus ganz conform den beiden vorigen Reihen:

die Radicale der Mesoxalsäurereihe

Radical der Mesoxalsäure.				
C_6O_6	$C_8H_2O_6$	$C_{10}H_4O_6$	$C_{12}H_6O_6$	$C_{14}H_8O_6$ etc.

Alle diese zweiatomigen Radicale geben, fügt man sie für H_2 in den zweiatomigen Wassertypus, zweibasische Säuren. Beispiele:

Kohlensäure.	Milchsäure.	Oxalsäure.	Bernsteinsäure.
$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ etc.

Zweibasisch sind ferner:

die Radicale der Aepfelsäurereihe

Radical der Aepfelsäure.	Radical der Weinsäure.	Radical der Zuckersäure.
$C_8H_4O_6$	$C_8H_4O_8$	$C_{12}H_8O_{12}$

und die folgenden Radicale.

Salicyl.	Anisyl.	Camphoryl.
$C_{14}H_4O_2$	$C_{16}H_6O_2$	$C_{20}H_{14}O_4$.

H. Dreiatomige negative, dreibasische, Säureradicale.

Hierher gehören das
Phosphoryl PO_2, Radical der Phosphorsäure,
Silicyl Si, Radical der Kieselsäure,
Boryl Bo, Radical der Borsäure,
Citryl $C_{12}H_5O_8$, Radical der Citronensäure.

Alle diese Radicale, in den dreiatomigen Wassertypus eingefügt, liefern die zugehörigen dreibasischen Säuren.

Typus.	Phosphorsäure.	Kieselsäure.	Borsäure.	Citronensäure.
$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}PO_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}Si\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}Bo\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$

Unter allen Formen, welche nach den obigen Regeln sich construiren lassen, ist die der Alkohole am meisten weiterer Entwickelung fähig. Die Entdeckung neuer Alkohole bringt von selbst jedesmal die von neuen Säuren, Aethern, Amiden, mit sich, ein Alkohol bildet das Centrum für eine ganze Menge von Verbindungen, die man peripherisch darum herum anordnen kann. Es ist daher vor Allem wichtig, die Alkoholreihen richtig zu erkennen.

Ich folge hierbei einer Idee, die ich bereits 1855 in ihrer ersten Form ausgesprochen habe. Ich halte nämlich die folgende Reihe

I. $C_2H_4O_2$ Holzgeist, einatomig,
II. $C_4H_6O_4$ Glycol, zweiatomig,
III. $C_6H_8O_6$ Glycerin, dreiatomig,
IV. $C_8H_{10}O_8$ Unbekannt, vieratomig,
V. $C_{10}H_{12}O_{10}$ Unbekannt, fünfatomig,
VI. $C_{12}H_{14}O_{12}$ Mannit, sechsatomig,

für die Grundreihe der Alkohole. Durch homologe Steigerung geht diese Verticalreihe in ein Rechteck über, dessen

1. Horizontalzeile die flüchtigen Alkohole der Methylreihe,
2. Horizontalzeile die Glycole,
3. Horizontalzeile die Glycerine,
4.} 5.} Horizontalzeile noch unbekannte Glieder,

6. Horizontalzeile den Mannit und homologe Zuckerarten enthält, wie folgt:

Grundreihe.	Homologe, d. h. um C_2H_2 höhere Alkohole:			
a.	b.	c.	d.	e.
Methylalkohol	Weingeist	Propylalkohol	Butylalkohol	Fuselöl etc.
1) $C_2H_4O_2$	$C_4H_6O_2$	$C_6H_8O_2$	$C_8H_{10}O_2$	$C_{10}H_{12}O_2$
Glycol	Propylglycol	Butylglycol	Valerylglycol	Capronglycol
2) $C_4H_6O_4$	$C_6H_8O_4$	$C_8H_{10}O_4$	$C_{10}H_{12}O_4$	$C_{12}H_{14}O_4$
3) $C_6H_8O_6$	$C_8H_{10}O_6$	$C_{10}H_{12}O_6$	$C_{12}H_{14}O_6$	$C_{14}H_{16}O_6$
4) $C_8H_{10}O_8$	$C_{10}H_{12}O_8$	$C_{12}H_{14}O_8$	$C_{14}H_{16}O_8$	$C_{16}H_{18}O_8$
5) $C_{10}H_{12}O_{10}$	$C_{12}H_{14}O_{10}$	$C_{14}H_{16}O_{10}$	$C_{16}H_{18}O_{10}$	$C_{18}H_{20}O_{10}$
6) $C_{12}H_{14}O_{12}$	$C_{14}H_{16}O_{12}$	$C_{16}H_{18}O_{12}$	$C_{18}H_{20}O_{12}$	$C_{20}H_{22}O_{12}$.

Zu der Zeit, als ich diese Tabelle aufstellte, waren nur die drei Glieder

$$C_2H_4O_2 \quad C_6H_8O_6 \quad C_{12}H_{14}O_{12}$$

bekannt. Die Glycole, deren Formeln ich bereits 1855 in vorstehenher Tabelle verzeichnet hatte, sind erst 1856 und 1857 von Wurtz entdeckt und passen genau in die ihnen damit gegebenen Plätze.

Es muss indessen bemerkt werden, dass die Alkoholreihen auch anders aufgefasst werden können. Wurtz, der sämmtliche Glycole thatsächlich zuerst darstellte, geht wie Gerhardt von der ersten Horizontalzeile als Alkoholgrundreihe aus und schreibt jedem darin enthaltenen Alkohol einen Glycol zu.

Demnach müsste die Glycolreihe mit einem Methylglycol beginnen, der dadurch entsteht, dass man in den zweiatomigen Wassertypus $\left.\begin{matrix}\alpha H_2\\ \beta H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Methylen C_2H_2 für αH_2 einfügt.

Der Methylglycol würde sein $\left.\begin{matrix}C_2H_2\\ \beta H_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_2H_4O_4$.

Ebenso müsste dann ein diesem entsprechendes Glycerin von der Formel $C_2H_4O_6$ und $C_4H_6O_6$ existiren.

Aber der Methylglycol $C_2H_4O_4$ wäre schon ein Kohlenhydrat, aus dem sich zwei mal so viel Wasseratome als Kohlenstoffatome bilden lassen, und derartige Kohlenhydrate existiren vielleicht gar nicht. Aus diesem Grunde halte ich die obige Reihe für die Grundreihe der Alkohole, man könnte die Glieder derselben p a r a l l e l e A l k o h o l e n e n n e n. Die Entwicklungen, deren die Alkohole fähig sind, sollen hier noch kurz zusammengestellt werden.

1) O x y d a t i o n, durch O_2 mit Ausscheidung von H_2 in Form von Wasser, verwandelt die Alkohole in Aldehyde, d. h. Körper, welche H_2 weniger enthalten als der Alkohol. So entsteht

aus Weingeist	Aldehyd,	aus Propylalkohol	Propylaldehyd,
$C_4H_6O_2$	$C_4H_4O_2$	$C_6H_8O_2$	$C_6H_6O_2$
	aus Fuselöl	Valeraldehyd.	
	$C_{10}H_{12}O_2$	$C_{10}H_{10}O_2$.	

Es ist möglich, dass die parallelen Alkohole auch ihre Aldehyde haben. Es sind diese vielleicht die Kohlehydrate.

Parallele Alkohole.	Kohlehydrate.	Homologe d. Kohlehydrate.
$C_2H_4O_2$	$C_2H_2O_2$	$C_4H_4O_2$ etc.
$C_4H_6O_4$	$C_4H_4O_4$	$C_6H_6O_4$ etc.
$C_6H_8O_6$	$C_6H_6O_6$	$C_8H_8O_6$ etc.
$C_8H_{10}O_8$	$C_8H_8O_8$	$C_{10}H_{10}O_8$ etc.
$C_{10}H_{12}O_{10}$	$C_{10}H_{10}O_{10}$	$C_{12}H_{12}O_{10}$ Quercit etc.
$C_{12}H_{14}O_{12}$ Mannit.	$C_{12}H_{12}O_{12}$ Traubenzucker.	$C_{14}H_{14}O_{12}$ —

In der That ist das Verhalten der Zuckerarten zu Kali, leicht reducirbaren Metalloxyden denen der Aldehyde ähnlich. Silberoxyd, Kupferoxyd werden durch Aldehyd, Traubenzucker reducirt, beim Kochen mit Kali geben sie braune humusartige Materie etc.

2) Oxydation, durch O_4 mit Ausscheidung von H_2 in Form von Wasser, und Aufnahme von O_2 in das Radical verwandelt die Alkohle in Säuren. Die erste Horizontalzeile liefert dabei die einatomigen Säuren der Formylreihe:

Der einatomige Alkohol	$C_2H_4O_2$	$C_4H_6O_2$	$C_6H_8O_2$	$C_8H_{10}O_2$	$C_{10}H_{12}O_2$	etc.
liefert die Säure	$C_2H_2O_4$	$C_4H_4O_4$	$C_6H_6O_4$	$C_8H_8O_4$	$C_{10}H_{10}O_4$	etc.
Der zweiatomige Alkohol	Glycol. $C_4H_6O_4$		Propylglycol. $C_6H_8O_4$	Butylglycol. $C_8H_{10}O_4$	Amylglycol. $C_{10}H_{12}O_4$	etc.
liefert die zweibasische Säure	Glycolsäure. $C_4H_4O_6$		Milchsäure. $C_6H_6O_6$	Butylmilchsäure. $C_8H_8O_6$	Amylmilchsäure. $C_{10}H_{10}O_6$	etc.

3) Oxydation, durch O_8, so dass ähnlich wie bei voriger die Hälfte des Sauerstoffs mit H_4 als Wasser austritt, verwandelt die zweiatomigen Alkohole in Säuren der Bernsteinsäurereihe:

Die zweiatomigen Alkohole	Glycol. $C_4H_6O_4$	Progylglycol. $C_6H_8O_4$	Butylglycol. $C_8H_{10}O_4$	Amylglycol. $C_{10}H_{12}O_4$	etc.
liefern die zweibasischen Säuren	Oxalsäure. $C_4H_2O_8$	Malonsäure. $C_6H_4O_8$	Bernsteinsäure. $C_8H_6O_8$	— $C_{10}H_8O_8$.	

Aehnliche Säuren liefern vielleicht auch die dreiatomigen, vieratomigen, fünfatomigen, sechsatomigen Alkohole

die Glycerine	$C_6H_8O_6$	$C_8H_{10}O_6$	etc.
etwa zweiatomige Säuren	$C_6H_4O_{10}$	Aepfelsäure. $C_8H_6O_{10}$	etc.
Der vieratomige Alkohol	$C_8H_{10}O_8$		
liefert vielleicht die zweiatomige Säure	Weinsäure. $C_8H_6O_{12}$.	$C_{10}H_8O_{12}$	etc.
der sechsatomige Alkohol	$C_{12}H_{14}O_{12}$		
liefert vielleicht die zweiatomige Säure	Schleimsäure oder Zuckersäure. $C_{12}H_{10}O_{16}$		etc.

5) Jeder Alkohol liefert, wenn auch die βH durch ein Alkoholradical substituirt werden, die sogenannten Oxyde, oder Aether.

Typus.	Alkohole.	Kali.	Aethyläther.	Methyläthyläther.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2$ = Kalihydrat.	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ u.s.w.

6) Jeder Alkohol liefert, wenn die βH durch ein negatives Radical vertreten werden, einen sogenannten zusammengesetzten Aether, ein Salz.

Typus.	Essigsaures Kali.	Essigsaures Aethyloxyd.	Benzoesaures Amyloxyd.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}K\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$

Typus.	Essigsäure-Glycoläther.	Essigsäure-Propylglycoläther.	Essigsäure-Amylglycoläther.
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4.$

Typus.	Olein.	Stearin.
$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_{36}H_{33}O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6 = C_{114}H_{104}O_{12}$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_{36}H_{35}O_2)_3\end{matrix}\right\}O_3 = C_{114}H_{110}O_{12}.$

7) Jedem Alkohol entspricht schematisch ein Amin, das man sich durch Vertretung der βH durch Ammonium NH_4 entstanden denken kann, indem H_2 des Ammoniums mit O_2 des Typus zu Wasser verbunden austreten.

Holzgeist.		Methylamin.	Weingeist.		Aethylamin.
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$	und	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\NH_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$	und	$\begin{matrix}C_4H_5\\N\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.\end{matrix}$

Auf die den Alkoholen zugehörigen Aldehyde, Säuren, Aether, Amine lassen sich dann wiederum weitere Reihen beziehen.

III. STICKSTOFFHALTIGE POSITIVE RADICALE.

Die hierher gehörigen Radicale sind

NH_4 Ammonium,
NH_3 Ammoniak,
NH_2 Amid,
NC_2 Cyan,
NH Imid,
N Stickstoff

und Multipla von diesen Aequivalenten.

Als eigentlichen Wasserstoffvertreter darf man den Stickstoff wohl nicht ansehen. In den Nitrilen aber, scheint es, bleibt N an der Stelle vom Amid NH_2 stehen, wenn man die beiden Wasserstoffatome durch eine Reaction eliminirt.

IV. STICKSTOFFHALTIGE NEGATIVE RADICALE.

Diese sind:

NO (?), NO_2, NO_3 (?), NO_4 (Nitryl).

Auf der Gegenwart oder Abwesenheit der Radicale dieser beiden Klassen beruht die Eintheilung der Materie in stickstoffhaltige und stickstofflose.

Den stickstoffhaltigen schliessen sich die Phosphor, Arsen, Antimon enthaltenden Verbindungen an, deren Formeln sich durch Substition der N in einigen der obigen Radicale durch P, As, Sb ableiten lassen.

Hiernach stellen wir die Reihen, auf welche im Texte dieses Buchs fortwährend Bezug genommen wird, übersichtlich zusammen und belegen sie, um die Citationen abkürzen zu können, mit bestimmten Namen.

I. Stickstofffreie positive Radicale:

1. Reihe	Protyl.	Unbekannt.	Akrylen.	Unbekannt.	Angelicylen.	
Protylreihe	C_2H	C_4H_3	C_6H_5	C_8H_7	$C_{10}H_9$	etc.
2. Reihe						
Protylenreihe	C_2H	C_4H_2	C_6H_3	C_8H_4	$C_{10}H_5$	etc.
3. Reihe	Methyl.	Aethyl.	Propyl.	Butyl.	Valyl.	
Methylreihe	C_2H_3	C_4H_5	C_6H_7	C_8H_9	$C_{10}H_{11}$	etc.
4. Reihe	Phenyl.	Benzoylyl.	Xylenyl.	Cumenyl.	Cymenyl.	
Phenylreihe	$C_{12}H_5$	$C_{14}H_7$	$C_{16}H_9$	$C_{18}H_{11}$	$C_{22}H_{15}$	etc.
5. Reihe	Naphthyl.					
Naphthylreihe	$C_{20}H_7$.					
6. Reihe	Methylen.	Aethylen, Elayl.	Propylen.	Butylen.	Valeren.	
Methylenreihe	C_2H_2	C_4H_4	C_6H_6	C_8H_8	$C_{10}H_{10}$	etc.

II. Stickstofffreie negative Radicale:

7. Reihe	Unbekannt.	Akryl.	Unbekannt.	Angelicyl.	Oleinyl.	Erucyl.
Alkrylreihe	C_4HO_2	$C_6H_3O_2$	$C_8H_5O_2$	$C_{10}H_7O_2$	$C_{36}H_{33}O_2$	$C_{44}H_{41}O_2$
8. Reihe	Formyl.	Acetyl.	Propyl.	Butyryl.	Valeryl.	Capronyl.
Formylreihe	C_2HO_2	$C_4H_3O_2$	$C_6H_5O_2$	$C_8H_7O_2$	$C_{10}H_9O_2$	$C_{12}H_{11}O_2$
9. Reihe	Carbonyl.	Glycolyl.	Lactyl.	Butylactyl.	Valeralactyl. Unbekannt.	Caprolactyl. Unbekannt.
Kohlensäurereihe	C_2O_2	$C_4H_2O_2$	$C_6H_4O_2$	$C_8H_6O_2$	$C_{10}H_8O_2$	$C_{12}H_{10}O_2$
10. Reihe Oxalsäure-Bernsteinsäurereihe	Oxalyl.	Malonyl.	Succinyl.	—	Lepargyl.	Sebacyl.
	C_4O_4	$C_6H_2O_4$	$C_8H_4O_4$	$C_{10}H_6O_4$...	$C_{18}H_{14}O_4$	$C_{20}H_{16}O_4$

11. Reihe	Radical der Aepfelsäure.	Radical der Weinsäure.	Radical der Zuckersäure oder Schleimsäure.
Malylreihe	$C_8H_4O_6$	$C_8H_4O_8$	$C_{12}H_8O_{12}$
12. Reihe	Radical der Citronensäure.		
Citrylreihe	$C_{12}H_5O_8$		
13. Reihe	Salicyl.		
Salicylreihe	$C_{14}H_4O_2$.		

III. STICKSTOFFHALTIGE POSITIVE RADICALE.

	Imid.	Amid.	Cyan.	Ammonium.
14. Reihe	NH	NH_2	NC_2	NH_4.

IV. STICKSTOFFHALTIGE NEGATIVE RADICALE.

		Nitryl.
15. Reihe	NO_2	NO_4.

Wir beschliessen diese Einleitung mit einer Uebersicht über die Anordnung des Stoffes, der den Text dieses Buchs ausmacht. Der Inhalt ist in zwölf Capitel eingetheilt.

Cap. I. enthält alle diejenigen Methoden, mittels deren man mit einem Elemente oder einem zusammengesetzten Stoffe ein neues Element in chemische Verbindung bringt.

Cap. II. enthält die Reductionsmethoden, mittels deren man ein Element aus der Verbindung mit anderen isolirt wieder herstellt oder entfernt.

Cap. III. Die Elektrolyse.

Cap. IV. Die Methoden zur Herstellung und Behandlung der Körper vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$.

Cap. V. enthält die zur Herstellung und Behandlung der Körper vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ dienenden und zwar 1) die auf Säuren, 2) auf Anhydride, 3) auf Alkohole, 4) auf Aether bezüglichen Methoden.

Cap. VI. behandelt die Aldehyde und Ketone.

Cap. VII. enthält die auf Herstellung und Behandlung der stickstoffhaltigen Körper bezüglichen Methoden, geordnet nach den Typen $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ wie in den beiden vorigen Capiteln.

Cap. VIII. behandelt in gleicher Weise die Methoden zur Herstellung der Körper von den höheren Typen $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_4$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_6$ (Hyperoxyde).

Cap. IX. enthält eine Zusammenstellung der Substitutionsmethoden.
Cap. X. enthält die synthetischen Methoden.
Cap. XI. handelt von den jetzt allgemein zu Feststellung der Formeln, der Gruppe, welcher ein Körper angehört, etc., angenommenen theoretischen Principien. In
Cap. XII. ist ein Ueberblick über die unsern Gegenstand betreffenden Leistungen bei denjenigen Gruppen von Verbindungen gegeben, welche sich dem Systeme bis jetzt nicht einfügen lassen.

I. CAPITEL.

Methoden, welche dazu dienen, mit einem einfachen oder zusammengesetzten Stoffe ein anderes Element in chemische Verbindung zu bringen. Dieselben sind im Folgenden nach den Elementen geordnet und der Kürze wegen nach dem Zwecke der Operationen benannt.

I. OXYDIREN.

A. Oxydiren durch freien Sauerstoff. Es giebt nur eine geringe Anzahl von einfachen und zusammengesetzten Stoffen, welche bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff so lebhaft absorbiren, dass sie sich dabei in bestimmte Oxyde verwandeln.

Von den Metalloiden ist es der Phosphor, der sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft vollständig zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydiren lässt.

Dieser Oxydation widerstehende Metalloide sind: Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Chlor, Iod, Brom, Fluor, Silicium, Bor, Kohlenstoff. Die Metalloide, Arsen nnd Antimon widerstehen dem trocknen reinen Sauerstoff wie der trocknen Luft, oxydiren sich aber langsam an feuchter Luft (rosten).

Die Metalle, selbst die vorzugsweise positiven, wie Kalium, Natrium, widerstehen dem trocknen reinen Sauerstoffe und der trocknen Luft. Der feuchten Atmosphäre dagegen nur die deshalb sogenannten Edelmetalle, am wenigsten die vorzugsweise positiven Metalle Kalium, Natrium.

Das Oxydiren der unedlen Metalle an der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur ist meist kein einfacher Process. Hier wirken Verbindungsfähigkeit des Sauerstoffs, und elektrische Erregungen in den oxydirbaren Körpern, hervorgebracht durch die Mitwirkung des Wasserdampfs und der Kohlensäure der Luft, zusammen. Es scheint, dass die erst entstandenen Oxydflecken mit dem noch unverän-

derten Metalle galvanische Elemente bilden, worauf dann die Oxydation schneller fortschreitet. Mit Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure (worin Kupfer nicht löslich ist) befeuchtetes Kupfer oxydirt sich schnell. Mit Wasser benetztes fein vertheiltes Blei, besonders das durch Zink aus Bleizuckerlösung gefällte zinkhaltige Blei, Bleischrot, absorbiren den Sauerstoff rasch.

Von zusammengesetzten Stoffen sind es besonders folgende, welche reinen trocknen Sauerstoff, sowie den Sauerstoff der feuchten Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur direct aufnehmen: Die metallhaltigen organ. Radicale wie Kakodyl (Bunsen), Zinkmethyl, Zinkäthyl (Frankland), Bismäthyl (Löwig, Breed), Stibäthyl (Löwig und Schweitzer). Telluräthyl (Wöhler). Ferner das selbstentzündliche Siliciumwasserstoffgas (Wöhler und Buff), das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, und die von Hofmann und Cahours dargestellten Phosphorbasen, z. B Triäthylphosphin, das Stickoxydgas. Der Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung und in solchen Verbindungen, die sich als Schwefelwasserstoffschwefel-Basen betrachten lassen, wie die mit Schwefelammonium, Schwefelkalium etc. Es absorbiren ferner Sauerstoff die Lösungen von Schwefelalkalien, von schwefligsauren Salzen, die neutralen und sauren Lösungen mehrerer Oxydulsalze, wie die von Eisenoxydul, Manganoxydul, besonders aber die alkalischen Lösungen derjenigen Oxydule, die in Alkalien löslich sind, wie die von Zinnoxydul in Kali, Kupferoxydul in Ammoniak. Viele organische Stoffe oxydiren sich energisch in alkalischen Lösungen, ganz besonders die Indigküpe, die alkalische Lösung der Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure und der ihnen verwandten Säuren, sowie einige organische Säuren, z. B. Oelsäure, und indifferente Körper, wie Aldehyde.

Bei höheren Temperaturen dagegen widerstehen der Oxydation in reinem Sauerstoff oder der an der Luft nur wenige Elemente. Von den Metalloiden nur

Stickstoff, Chlor, Iod, Brom, Fluor.

Von den Metallen widerstehen nur einige Edelmetalle. Bei ausnehmend hohen Hitzegraden, bei welchen Verflüchtigung eintritt, oxydiren selbst Gold, Platin, Palladium, Rhodium (Deville und Debray, *Comptes rend. XLIV. p. 1101. Chem. Centralbl. 1857 S. 433.*) Osmium oxydirt leicht, ebenso alle unedlen Metalle und deren Verbindungen mit Metalloiden.

Die Schwefelverbindungen der Edelmetalle verlieren beim Erhitzen an der Luft den Schwefel, die der unedlen mehr oder weniger davon, die höheren Schweflungsstufen werden in niedere verwandelt, indem schweflige Säure entweicht, und mehr oder weniger mit Oxyd gemengte schwefelsaure Salze (schwefligsaure Salze) hinterbleiben. (Röstprocess.)

B. Oxydiren durch Ozon. Durch Ozon werden mit wenigen Ausnahmen alle Körper oxydirt. Ausnahmen sind Gold, die Platinmetalle, Chlor, Brom, Fluor. Das Silber dagegen wird zu Silberhyperoxyd oxydirt. (Schönbein, *Journ. f. prakt. Chem. 41. S. 321. Centralbl.*

1857. S. 121). SCHÖNBEIN, dessen Arbeiten bezüglich des Ozons besonders nachzusehen sind, nimmt an, dass überhaupt nur das Ozon der oxydirende Sauerstoff ist, dass jeder Sauerstoff, bevor er oxydirend wirkt, in Ozon (elektrischen Sauerstoff) übergegangen ist. Das Ozon ist jedenfalls eins der sichersten Oxydationsmittel, es bietet zugleich den Vortheil, dass man bei seiner Anwendung keine fremde Substanz zu den zu oxydirenden Stoffen hinzubringt. Dass die Oxydation durch Ozon präcis ausfallen könne, beweisen viele Versuche von SCHÖNBEIN, so wie die von Indig zu Isatin ERDMANN (*Journ. f. prakt. Chem. 70. S. 143. Centralbl. 1857. S. 750*). Die Methode ist bei alledem nicht geläufig, weil die Darstellung des Ozons in hinreichenden Mengen längere Zeit erfordert.

C. Oxydiren durch freien Sauerstoff unter dem Einflusse poröser Substanzen. Eine Methode von bedeutender Tragweite, bei welcher die Attraction der Oberflächen der verschiedensten Materien eine noch nicht gehörig erklärte Rolle spielt. Der Platinmohr, der Platinschwamm zeichnen sich vor allen andern porösen Substanzen in dieser Beziehung aus, nächst diesen hat man den Bimstein, die Kohle am häufigsten angewandt, und den Einfluss auf den Vorgang der Oxydation noch nachgewiesen bei Thon, porösen Gesteinen, Humus, selbst dem Ackerboden. Mehr oder weniger energisch zeigt sich diese Wirkung bei den übrigen schwammförmigen Metallen, unter denen die dem Platin am nächsten stehenden auch diese Contactwirkung im höchsten Grade äussern.

Die Beobachtung, dass Platinblech die Verbindung von brennbaren Körpern mit Sauerstoff beschleunige, ist schon 1817 von HUMPHRY DAVY gemacht. EDMUND DAVY beobachtete 1820 die Wirkung, die der Rückstand vom Glühen des Platinsalmiaks, der Platinschwamm, auf ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff ausübt, THENARD und DULONG untersuchten diese Wirkung genauer. Besonders haben die praktischen Anwendungen, die DÖBEREINER von der Wirkung des Platinschwamms machte, die Wirkung poröser Substanzen ans Licht gebracht, und später die Aufmerksamkeit der Chemiker auf dergleichen Anwendungen gelenkt. Einige der merkwürdigsten Wirkungen solcher Substanzen sind folgende:

Platinschwamm vermittelt die Oxydation von Weinsäure bei 160°, bei 250° findet vollständige Oxydation zu Kohlensäure statt. (MILLON und REISET, *L'Institut 1843. N. 493. Centralbl. 1847. S. 525*). Derselbe beschleunigt ebenso die Oxydation von Zucker, Fetten, Wachs und dergl. (MILLON und REISET. Ebendaselbst).

Platinmohr bedingt die Oxydation von Weingeist, und den übrigen einatomigen Alkoholen zu den ihnen zugehörigen Säuren der Formylreihe. Bringt Aether an der Luft zum Entflammen (LIEBIG).

Die zweiatomigen Alkohole, wie Glycol, werden gleichfalls oxydirt. Der Glycol $C_4H_6O_4$ liefert Glycolsäure $C_4H_4O_6$ und Kohlensäure. (*L'Institut 1857. No. 1217. Centralbl. 1857. S. 625.*) Der Propylglycol $C_6H_8O_4$ giebt Milchsäure. (WURTZ, *comptes rend. T. XLV. pag. 782.*)

Bimstein vermittelt bei höherer Temperatur die Oxydation von

Traubensäure, Citronensäure zu Kohlensäure noch mehr als Platinschwamm (Millon und Reiset. *L'Institut 1843. N. 493. Chem. Centralblatt 1843. S. 515*).

Kohle bedingt die Verbrennung von Fäulnissproducten, Ammoniak zu Salpetersäure. Thiere faulten unter einer Decke von Kohlenpulver ohne allen Geruch. (Turnbull, Stenhouse *Chemical Gaz. 1854. p. 132. Centralbl. 1854. S. 495.*)

Poröse Substanzen, wie die vorher erwähnten, auch poröser Kalkstein, Zeuge, Erde bedingen die Oxydation von Schwefelwasserstoff mit dem Sauerstoffe der Luft. In der Nähe der Fumarolen und Schwefelquellen, die nur Schwefelwasserstoff ausströmen lassen, findet daher Bildung von Schwefelsäure statt. (Dumas *Annal. de Chim. et de phys. XII. Ser. XVIII. p. 502.*)

Poröse Substanzen, wie Asbest, Bimstein, Platinschwamm vermitteln bei Mitwirkung von Wärme die Verbindung der schwefligen Säure mit Sauerstoff zu Schwefelsäure.

D. Oxydiren durch Wasserzersetzung. Einige Metalle oxydiren sich sofort in Berührung mit Wasser mit Entwicklung von Wasserstoff. Dahin gehören Kalium, das erglüht und den entwickelten Wasserstoff entzündet. Das Natrium verbrennt meistens ohne Entzündung des Wasserstoffs. Lithium oxydirt sich auf Wasser wie Natrium, ohne zu schmelzen (Bunsen, *Annal. d. Chem. und Ph. Bd. XCIV. S. 107. Centralbl. 1855. S. 363*). Calcium, Barium und Strontium oxydiren sich ebenso heftig. (Bunsen. Ebendaselbst.) Magnesium zersetzt das Wasser nur langsam (Bunsen, *Anal. d. Chem. u. Ph. Bd. LXXXII. S. 137. Centralbl. 1853. S. 78*). Von den sogenannten metallhaltigen organ. Radicalen — vielleicht mit Ausschluss der in Wasser unlöslichen wie Plumbäthyl, Telluräthyl Wöhler, Selenäthyl Löwig, und den Phosphorbasen von Hofmann und Cahours, Bismäthyl, Stibäthyl Löwig und Schweitzer, Breed — zersetzen das Wasser: Zinkäthyl unter Bildung von Zinkoxyd und Aethylwasserstoff, Zinkmethyl mit Explosion (Frankland, *Anal. d. Chem. u. Ph. Bd. LXXXV. S. 329. Centralbl. 1853. S. 230. 231.*) Natriumäthyl Wanklyn. Aluminium zersetzt selbst in Pulverform (Wöhler's erste Darstellung dieses Metalls) bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser nicht, erst beim Kochen tritt Wasserzersetzung ein. Das dichte, später von Wöhler dargestellte Aluminium zersetzt auch beim Kochen nicht das Wasser. Es zersetzen das Wasser mehrere Phosphormetalle mit Bildung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, so Phosphorkalium, Phosphornatrium, Phosphorcalcium.

Beim Glühen in Wasserdampf oxydiren sich durch Wasserzersetzung viele Metalle und auch einige Metalloide.

Leitet man z. B. durch in einem glühenden Flintenlaufe befindliche Eisenfeile oder Eisendrehspäne Wasserdampf, so oxydirt sich das Eisen und es entweicht Wasserstoff. Ebenso verhalten sich: Molybdän, Chrom, Uran, Mangan, Zink, Zinn, Kadmium, Kobalt, Nickel, Antimon, Wismuth, Blei.

Glühende Kohle zersetzt in der Schmiedeesse darauf gesprengtes

Wasser, worauf das entwickelte Wasserstoffgas nebst dem erzeugten Kohlenoxydgase mit Flamme verbrennt.

Bor verbrennt beim Glühen in Wasserdampf zu Borsäure, die sublimirt erhalten wird. (Wöhler und Deville).

E. Oxydiren durch Wasserzersetzung, vermittelt durch Gegenwart einer Säure. Viele Metalle, durch welche an und für sich das Wasser gar nicht, oder doch nur in Folge von schwacher Contactwirkung der Bestandtheile der Atmosphäre sehr langsam zersetzt wird, zersetzen Wasser und oxydiren sich, sobald eine Säure im Spiel ist.

a) Die sogenannten Sauerstoffsäuren tauschen den basischen Wasserstoff gegen Metall aus, so Schwefelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure,

Schwefelsäure.

$$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ H\,H \end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix} Zn \\ Zn \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ Zn\,Zn \end{matrix}\right\} O_4 + 2\,H.$$

Oxalsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ H,H \end{matrix}\right\} O_4 + Zn = \left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ H,Zn \end{matrix}\right\} O_4 + H.$$

b) Die sogenannten Wasserstoffsäuren tauschen gleichfalls ihren Wasserstoff gegen Metall aus:

$$\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + Zn = \left.\begin{matrix} Zn \\ Cl \end{matrix}\right\} + H.$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\} + Zn = \left.\begin{matrix} I \\ Zn \end{matrix}\right\} + H \text{ u. s. w.}$$

Indessen können die Gleichungen, welche den wahren Vorgang ausdrücken, wie z. B. $Zn + HFl = ZnFl + H$

$Fe + HCl = FeCl + H$,

wenn sie bloss Rechenschaft vom Erfolg der Reaction geben sollen, oftmals zweckmässiger in folgende umgesetzt werden, die das Chlorür, Fluorür als salzsaures, fluorwasserstoffsaures Oxydul darstellen

$$Zn + HFl + HO = ZnO,HFl + H$$

$$Fe + HCl + HO = FeO,HCl + H.$$

Oxydationsmethoden bleiben auch diese letzteren, weil aus den Lösungen der entstandenen Chlorüre, Fluorüre etc. durch Wechselzersetzung mit stärkeren Basen die Oxyde der betreffenden Metalle erhalten werden.

c) Die sehr verdünnte Salpetersäure bedingt bei ihrer Einwirkung auf gewisse Metalle Wasserzersetzung. Dabei wird aber die Säure stets mit zersetzt, es entstehen mehr oder weniger bemerkliche Mengen Ammoniak.

Dieser Art der Oxydation durch Wasserzersetzung, welche durch Gegenwart einer Säure bedingt wird, widerstehen die reinen Metalloide alle. Werden ihre Verbindungen mit Metallen diesem Oxydationsprocesse ausgesetzt, so oxydirt sich nur das Metall, und das Metalloid verbindet sich mit dem ausgeschiedenen Wasserstoffe. So liefern Phosphorcalcium, Arseneisen, Antimonkalium, Antimonzink der Reihe nach Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff.

Von den Metallen sind es

1) die Metalle der Kaliumgruppe, 2) die Metalle der Calciumgruppe, 3) die Metalle der Magnesiumgruppe,	die an und für sich wasserzersetzenden Metalle,

4) mehrere Metalle der Thonerdegruppe,
5) die Metalle der Eisengruppe, welche mit verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung in Oxydulsalze verwandelt werden.

Die meisten Metalle der Molybdän- und Bleigruppe dagegen zersetzen, mit Ausnahme von Cadmium, Zinn bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und organischen Säuren das Wasser gar nicht. Mit Wasserstoffsäuren und verdünnter Salpetersäure entwickeln Zinn, Cadmium lebhaft Wasserstoff, oder verbinden denselben mit dem Stickstoff der Salpetersäure zu Ammoniak (Zinn).

Einige Körper der organischen Chemie oxydiren sich allerdings unter Wasserzersetzungen, allein die hierbei stattfindenden Reactionen sind complicirter und es wird dabei nicht Wasserstoff frei.

Cyangas in Wasser geleitet, zersetzt Wasser, dabei bilden sich Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure, Blausäure, Harnstoff.

Chlorbenzoyl und Wasser geben Salzsäure und Benzoesäure.

Von der Oxydation durch Wasserzersetzung bei gewöhnlicher Temperatur kann man im Allgemeinen nur bei Metallen und den ihnen ähnlichen zusammengesetzten Körpern, wie Zinkäthyl etc., Gebrauch machen. Die wesentlichste Eigenschaft derselben ist durch die Entwicklung von Wasserstoff bedingt. Indem dieser im Ausscheidungsmomente austritt, verhindert er jede höhere Oxydation, es können also auf diesem Wege nur die niedrigsten basischen Oxyde der betreffenden Metalle entstehen. Man wendet sie daher in allen den Fällen an, wo man die höheren Oxyde nicht bilden will. (Vergl. Oxydiren durch Chlor, Salpetersäure.)

F. Oxydiren durch Wasserzersetzung, vermittelt durch Gegenwart einer starken Base. Mehrere Metalloide und auch einige Metalle oxydiren sich durch Wasserzersetzung, wenn sie mit starker Kalilauge, Natronlauge oder Kalkmilch zusammengebracht, nöthigenfalls erhitzt werden. Die Metalloide entwickeln dabei entweder freien Wasserstoff oder liefern, indem sich ein Theil oxydirt und ein anderer mit dem Wasserstoffe im Ausscheidungsmomente verbindet, die Wasserstoffverbindung des Metalloids.

Phosphor oxydirt sich beim Erhitzen mit Kalilauge, Kalkmilch und liefert selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Arsen oxydirt sich zu arseniger Säure und entwickelt Wasserstoff.

Silicium (nicht das Bor) wird von Kalilauge, Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung oxydirt. (Wöhler u. Deville.)

Das Metall Zink wird beim Erwärmen mit Kali-, Natron- Ammoniaklösung zu Zinkoxyd oxydirt und als solches mit Wasserstoffentwicklung gelöst. Auch das Zinn und das Aluminium wird von den Alkalien angegriffen.

Wo man durch diese Art Wasserzersetzung methodisch Oxydationen bewerkstelligt, wendet man indessen seltener die Alkalien in

Lösungen an. Sehr häufig dagegen verbrennt man Substanzen bei höherer Temperatur mit den trocknen Hydraten des Kali's und Natrons, wobei die Substanz sich auf Kosten des Sauerstoffs vom Hydratwasser dieser Körper oxydirt.

Von den Metallen oxydiren bei solcher Behandlung vorzugsweise diejenigen, deren höhere Oxydationsstufen Säuren sind, sie gehen in die Kali-Natronsalze dieser Säuren über und zur Herstellung eben dieser Metallsäuren ist diese Methode geeignet.

Alle diejenigen Metalloide, welche mit Kali und Natron feuerbeständige Säuren geben, oxydiren sich gleichfalls und gehen in eben diese Säuren über.

Kohle verbrennt zu Kohlensäure, organische Körper verbrennen zu Kohlensäure und Wasser (unter Kohlenwasserstoffentwicklung, Wasserstoffentwicklung), während der Stickstoff der stickstoffhaltigen mit Wasserstoff als Ammoniak sich verflüchtigt.

Da Kali- und Natronhydrat bei Glühhitze leicht schmelzen, wodurch Verbrennungen in Glasröhren schwierig auszuführen sind, so mengt man diese Hydrate in den Fällen, wo man die Verbrennung in Glasgefässen vornimmt, gewöhnlich mit Kalk in solchem Verhältnisse, dass die Mischung beim Glühen nicht mehr in Fluss kommt, und wählt meist den Natronkalk, namentlich bei der bekannten Stickstoffbestimmung.

Was die Erfindung der so vorzüglichen und geläufigen Stickstoffbestimmung durch Glühen mit den Hydraten der fixen Alkalien anbetrifft, so zeigten Berzelius und Plantamour (1841) an, dass sie mit Versuchen beschäftigt seien, die stickstoffhaltigen Körper mit Kalihydrat zu glühen, den auf diese Weise in Ammoniak verwandelten Stickstoff als Ammoniak in Salzsäure aufzufangen und auf diese Weise den Stickstoff zu bestimmen. Sie fanden hierbei schon, dass selbst die Cyanverbindungen bei dieser Behandlung ihren Stickstoff als Ammoniak entweichen lassen. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIII. S. 23.*) Bald darauf, in demselben Jahre, bearbeiteten Will und Varrentrapp diese Methode. Sie wandten den Natronkalk an und beschrieben *Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXXIX. S. 257* das Verfahren in der Vollkommenheit, dass es bis jetzt keine wesentlichen Aenderungen mehr erlitt.

Alle organischen Körper können durch den Sauerstoff des sich bei Glühhitze zersetzenden Hydratwassers der Alkalien vollständig oxydirt werden, wenn sie nicht in Folge von Verflüchtigung sich der Einwirkung entziehen. Bei niederen Temperaturen erreicht man durch die Verbrennung mit Natronkalk oft Oxydationen von bestimmten Graden.

So geben die Alkohole der Methylreihe meist H_2 ab und nehmen O_2 auf und verwandeln sich in Säuren $C_{2n}H_{2n}O_4$ wenn sie mit Natronkalk mässig erhitzt werden. Z. B.

$$\underset{\text{Fuselöl.}}{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2} + H_2O_2 = \underset{\text{Valeriansäure.}}{\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2} + H_4. \quad \text{Dumas und Stas.}$$

Beim Glühen dagegen von Zuckerarten, Fetten und überhaupt organischen Substanzen mit Natronkalk entweichen Kohlenwasserstoffe. Beim

Verbrennen von Stickstoffoxyden mit Natronkalk entweicht Sauerstoff und freier Stickstoff; sind zugleich organische Körper zugegen, so wird der Sauerstoff zwar gebunden, aber nicht der Stickstoff vollständig in Ammoniak verwandelt.

G. Oxydiren durch Chlor. Eigentlich oxydirend wirkt das Chlor nur da, wo es unter Bildung von Salzsäure eine Wasserzersetzung veranlasst, oder da, wo es mit Alkalien zusammen auf oxydirbare Körper einwirkt. Es verbindet sich in letzterem Falle mit dem Alkalimetalle zu einem Chlorür, und scheidet dessen Sauerstoff aus, der sich im Ausscheidungsmomente mit anderen Stoffen verbinden kann. Unter solchen Umständen entsteht das höchste Oxyd, das bei der Temperatur, bei der es erzeugt wird, existiren kann.

Alle niederen Oxydationsstufen des Mangans, wenn sie in Kalilauge verbreitet werden, in welche man unter Abkühlung Chlor einleitet, werden dabei immer höher und endlich bis zu Uebermangansäure Mn_2O_7 oxydirt. Fremy erhielt auf diesem Wege 1841 aus Eisenoxydhydrat die Eisensäure FeO_3 (*Poggend. Annal. LII. S. 268. Centralbl. 1841. S. 445*). Später Wöhler durch Einleitung von Chlor in die Mischung von kohlensaurem Natron und Bleizuckerlösung das Bleisuperoxyd (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XI. S. 383. Centralbl. 1854. S. 736*). Kobalt- und Nickeloxydulhydrat werden schnell in Sesquioxyde verwandelt. Schwefel-, Selen-, Telluralkalien liefern Salze der Schwefel-, Selen-, Tellursäure. Arsenigsaures Kali wird in arsensaures verwandelt.

In neutralen und sauren Lösungen werden die Oxydule durch eingeleitetes Chlor unter beiläufiger Bildung von Salzsäure leicht in Sesquioxyde, selbst in Superoxyde verwandelt, besonders wenn die Lösungen stark abgekühlt werden. Man erhält häufig dasselbe Resultat, wie bei der Oxydation durch Salpetersäure.

Befinden sich die zu oxydirenden Körper in salzsauren Lösungen, so entstehen durch Einleiten von Chlor die Chloride, die den höchsten noch basischen Oxyden des Metalls entsprechen. Da diese durch Zersetzung mit Kali, Natron etc. in Chloralkalien und die entsprechenden Oxyde umgesetzt werden können, so kann dieses Chloriren als ein mittelbares Oxydiren angesehen werden.

Dasselbe gilt von der Anwendung des Königswassers, das zunächst auch stets ein Chlorid erzeugt. In einzelnen Fällen indessen, wenn nämlich das Chlorid mit Wasser in Salzsäure und Oxyd sich zersetzt, erzeugen Chlor und Königswasser direct Oxychloride und Oxyde. Oxychlorid erhält man vom Antimon, Wismuth, wenn sie nach der Behandlung mit Chlor oder Königswasser mit Wasser zusammengebracht werden. Oxyde liefern Phosphor, Arsen, Schwefel, Selen, Tellur.

Der Schwefel, das Selen und Tellur werden durch Chlor und Königswasser bis zu Schwefelsäure, Selensäure, Tellursäure oxydirt, der Phosphor zu Phosphorsäure, das Arsen zu arseniger Säure und zu Arsensäure.

Iod und Brom werden unter Wasser durch Chlor zum Theil in Chlorjod und Bromjod, zum Theil aber auch in Iod- und Bromsäure verwandelt. Die Oxydation durch Chlor lässt sich auf Elemente, Metalloide und

Metalle mit gleichem Erfolg anwenden, sie liefert die höheren Oxyde derselben. Bei organischen Verbindungen ist sie selten anwendbar, das Chlor erzeugt hier häufiger Chloride, gechlorte Substitutionsproducte; sehr oft zerstört es dieselben unter Bildung von Chloriden, Salzsäure und Kohlensäure.

I. Oxydiren durch die Mischung von Flusssäure und Salpetersäure. Einige Metalle, z. B. Tantal, Niobium, werden vom Königswasser nicht angegriffen. Auf diese wirkt aber eine demselben analoge Flüssigkeit, die Mischung von Flusssäure und Salpetersäure ein. Beim Verdünnen mit Wasser und Kochen fallen aus der Flüssigkeit Tantalsäure, Niobsäure nieder (Rose).

K. Oxydiren durch die Sauerstoffsäuren des Chlors. Im höchsten Grade energisch oxydirend wirken die Säuren des Chlors, weil sie so leicht zersetzbar sind und der Sauerstoff, der mit dem Chlor verbunden war, im Ausscheidungsmomente mit den zu oxydirenden Körpern in Berührung gebracht werden kann.

Am häufigsten wendet man an den rohen unterchlorigsauren Kalk, (Bleichkalk, Chlorkalk), die Lösung von unterchlorigsaurem Natron (Javel'sche Lauge), das chlorsaure Kali $KClO_6$ und überchlorsaure Kali $KClO_8$.

Bei Anwendung des chlorsauren Kali's, des Bleichkalks und der Javel'schen Lauge hat man auf die Beimengungen Rücksicht zu nehmen, welche diese Oxydationsmittel zu der zu oxydirenden Substanz hinzubringen. Der wässrige Auszug von Bleichkalk enthält stets mehr Kalk in Form von Chlorcalcium als von unterchlorigsaurem Kalk, ebenso die Javel'sche Lauge ebensoviel oder mehr Chlornatrium als unterchlorigsaures Natron.

Fügt man zu irgend einer Substanz in einer durch überschüssige Salpetersäure oder Salzsäure sauer gemachten Flüssigkeit bei Siedehitze nach und nach chlorsaures Kali, so erreicht man die vollständigste Oxydation der meisten oxydirbaren Körper. Nur der Oxydation mittels Chromsäure dürfte sie unter allen auf nassem Wege möglichen Oxydationsmethoden nachstehen.

Die Oxydation mittels chlorsauren Kali's und Salzsäure oder Salpetersäure kann als Zerstörungsmittel von organischen Substanzen dienen. Man hat sie angewandt, um den Schwefel und Phosphor von Proteinsubstanzen in thierischen Organen und Pflanzenorganen zu bestimmen, weil beide dadurch in Säuren verwandelt werden. Bei solchen Bestimmungen vom Schwefel und Phosphor ist es indessen unerlässlich, die Flüssigkeit nach vollendeter Reaction einzudunsten und den Rückstand zu glühen, denn es fällt aus solchen Flüssigkeiten auf Zusatz von Chlorbarium der schwefelsaure Baryt oftmals gar nicht und niemals vollständig. (Besser ist es wenigstens bei Pflanzenorganen, dieselben mittels Salpetersäure zu zerstören und den Rückstand mit sehr viel kohlensaurem Natron und wenig Salpeter gemengt im Silbertiegel zu glühen. Die erforderliche Menge kohlensauren Natrons muss für jede Substanz besonders ausgemittelt werden und stets so gross sein, dass die Masse beim Erhitzen nicht funkelt.)

Die unterchlorigsauren Salze wendet man oft mit Vortheil an, um Oxydule in angesäuerten Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur in Oxyde, Sesquioxyde zu verwandeln, was wiederum mittelbar geschieht, wenn man salzsaure Lösungen bearbeitet, indem dann die entsprechenden Chloride entstehen. Sie eignen sich ferner zur Oxydation von schwefligsauren Salzen zu schwefelsauren, von phosphorigsauren zu phosphorsauren und dergleichen.

Ganz eigenthümlich verhalten sich die unterchlorigsauren Salze zu Ammoniaksalzen, Harnstoffverbindungen, Harnsäure. Diese stickstoffhaltigen Körper werden dadurch zerstört, und zwar so, dass ihr Stickstoff als freies Stickgas austritt, welches man auffangen und messen kann. Wöhler (*Uebungen in der chem. Analyse. 1853 S. 176*) hat hierauf z. B. eine approximative Bestimmungen des Stickstoffs im Guano begründet.

Aehnlich den Oxydationen durch die Säuren des Chlors sind auch die durch Sauerstoffsäuren des Iods, Broms.

L. Oxydiren durch Iodsäure. Nach Versuchen von Millon oxydirt die Iodsäure zuerst durch Abgabe von Sauerstoff, später indirect durch das Iod.

Oxalsäure wird im Sonnenlichte und bei Temperaturen über 22° rasch zu Kohlensäure oxydirt. Ebenso mit Bildung von Kohlensäure: Ameisensäure, Weinsäure, Meconsäure, Citronensäure, Milchsäure, Stärke, Schleimsäure, Zuckerarten, Dextrin, Gummi, Salicin. Ohne Kohlensäureentwicklung Benzoylwasserstoff und Fuselöl.

Eine gewisse Menge Blausäure verhindert die Oxydation dieser Körper. Bei Gegenwart wie Abwesenheit von Blausäure werden oxydirt: Albumin, Kleber, Fibrin, Aceton, Gallussäure, Gerbstoff, Kreosot, Morphin.

Nicht angegriffen werden Kampher, Essigsäure, Buttersäure, Harnstoff, Leim.

M. Oxydation durch Salpetersäure. Bei Weitem am häufigsten oxydirt man durch Salpetersäure. Von den Metalloiden werden durch diese Säuren oxydirt: Wasserstoff im Ausscheidungsmomente aus chemischen Verbindungen und ferner:

1) Iod, Arsen, Phosphor, Antimon,
 Schwefel, Selen, Tellur, Bor.

Von Metallen werden oxydirt:

2. die Metalle der Kaliumgruppe,
3. der Magnesiumgruppe,
4. der Calciumgruppe,
5. mehrere aus der Alumniumgruppe,
6. die Metalle der Eisengruppe.

Bisweilen tritt hierbei die Erscheinung der sogenannten Passivität ein. Die conc. Salpetersäure erzeugt auf der Oberfläche des Eisens eine Veränderung, welche die fernere Einwirkung der Säure auf Eisen hindert. Einige Chemiker nehmen an, es entstehe eine Schicht von wasserfreiem Oxyd, welche die Säure mechanisch vom Metallkerne abschliesse, nach Anderen ist die Passivität elektrischen Gegensätzen zuzuschreiben. Aluminium, Tantal, Niob werden von Salpetersäure nicht angegriffen, weder

von concentrirter noch von verdünnter. Einige zeigen sich unangreifbar, wenn sie bei sehr hohen Hitzegraden in dichtem Zustande erhalten wurden, z. B. Chrom.

Es oxydiren sich ferner von Metallen der

7. Molybdängruppe: Vanadium, Molybdän, Zinn.

Dagegen werden nicht angegriffen: Wolfram, Gold, Platin, Iridium. Aus der

8. Bleigruppe, werden oxydirt: Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber, Quecksilber, Palladium, Osmium, letzteres schwierig.

Nicht angegriffen werden folgende: Ruthenium, Rhodium und das Einfachschwefelquecksilber (Zinnober HgS), während die Schwefelmetalle im Allgemeinen oxydirt werden, indem zuerst Schwefel sich ausscheidet, der bei längerem Kochen zum Theil in Tropfen zusammenfliesst, zum Theil zu Schwefelsäure oxydirt wird. Die metallähnlichen Radicale (zusammengesetzten Metalle), wie Telluräthyl, Tellurmethyl (Wöhler), Plumbäthyl, Arsenäthyl, oxydiren sich durch Salpetersäure zu Oxyd.

Zur Oxydation von Metallen wendet man bald die gewöhnliche farblose, bald die rothe rauchende Säure, die im Allgemeinen heftiger einwirkt, an.

Die Salpetersäure wirkt auf die kohlenstoffhaltigen zusammengesetzten Körper energisch ein. In einigen Fällen ist die Wirkung eine reine Oxydation, in anderen zugleich eine Zersetznng.

Die Aldehyde werden durch vorsichtig geleitete Oxydation mittels Salpetersäure einfacher Weise oxydirt, ohne dass Wasserstoff austritt.

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2} + O_2 = \underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}.$$

$$\underset{\text{Oenanthylaldehyd.}}{\left.\begin{matrix}C_{14}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O_2} + O_2 = \underset{\text{Oenanthylsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_{14}H_{13}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}.$$

Ebenso oxydiren sich einige andere organische Körper

$$\text{Kakodyl } As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} \text{ wird}$$

$$\text{Kakodyloxyd } As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O \text{ und}$$

$$\text{Kakodylsäure } As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_3 + HO.$$

Auch stickstoffhaltige organische Körper werden bisweilen einfacher Weise höher oxydirt: so geht Indigblau $C_{16}H_5NO_2$ über in Isatin $C_{16}H_5NO_4$.

Die einatomigen Alkohole der Methylreihe erleiden häufig eine Oxydation durch Salpetersäure, die zu demselben Resultate führt, wie die der Aldehyde. Unter den Oxydationsproducten vom Weingeist findet man stets Essigsäure, aber auch verschiedene Nebenproducte, die nicht allein von der Salpetersäure, sondern auch von der salpetrigen Säure und von NO_4 herrühren. So entstehen aus dem Weingeiste gewöhnlich, ausser Aldehyd, Essigsäure, a) Salpetersäureäther, b) Salpetrigsäureäther, c) Cyanwasserstoff

$$a) \left.\begin{matrix}C_4H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2 \quad b) \left.\begin{matrix}C_4H_5\\NO_2\end{matrix}\right\}O_2 \quad c) \left.\begin{matrix}NC_2\\H\end{matrix}\right\}$$

und Nitroverbindungen. Aber die Hauptwirkung besteht darin, dass 2 Wasserstoff zu Wasser oxydirt werden und austreten, während noch 2 At. Sauerstoff zum Residuum hinzutreten:

$$\underset{\text{Weingeist.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} + 4\,O = \underset{\text{Essigsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2} + 2\,HO.$$

Oftmals oxydirt die Salpetersäure blos den Wasserstoff. So wird aus

Indigweiss		Indigblau
$C_{16}H_6NO_2$	:	$C_{16}H_5NO_2$,
Weingeist		Aldehyd
$C_4H_6O_2$	:	$C_4H_4O_2$,
Fuselöl		Valeral
$C_{10}H_{12}O_2$	:	$C_{10}H_{10}O_2$,
Benzoin		Benzil
$C_{28}H_{12}O_4$	:	$C_{28}H_{10}O_4$.

Die zweisäurigen Alkohole, die Glycole verhalten sich den vorigen ganz analog, auch hier entstehen leicht Nebenproducte verschiedener Art, bei vorsichtig geleiteter Oxydation indessen entstehen der Reihe nach, je nachdem der Alkohol in der homologen Reihe tiefer oder höher steht, die niederen und höheren Glieder der Kohlensäurereihe, nämlich Kohlensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Butylmilchsäure. Es liefert (Wurtz, *Comptes rend. T. XLV p. 306. Centralbl. 1857. S. 782* und *Comptes rend. T. XLVI p. 1228. Centralbl. 1858. S. 538*):

$$\text{Glycol} \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \text{ Glycolsäure } + 2\,HO$$

$$\text{Propylglycol} \left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + O_4 = \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \text{ Milchsäure } + 2\,HO$$

$$\text{Amylglycol} \left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + O_4 = \left.\begin{matrix}C_8H_6O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \text{ Butylmilchs.} + 2\,HO + (C_2H_2).$$

Der letztere Alkohol giebt C_2H_2 durch Salpetersäure oxydirt ab, so dass die Butylmilchsäure statt der Amylmilchsäure erhalten wird. Ausserdem liefern die Glycole bei dieser Reaction stets Kohlensäure. Z. B.

$$\text{der Glycol} \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + O_{10} = 2 \left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,HO$$

und die niederen Glieder der Oxalsäurereihe; von diesen erscheint namentlich die Oxalsäure regelmässig neben den anderen, und sehr leicht verläuft die Oxydation so, dass die Hauptmenge der Glycole in Oxalsäure verwandelt wird (Wurtz ebendaselbst). So liefert

$$\text{der Glycol} \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + O_8 = \left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \text{ Oxalsäure } + 4\,HO.$$

Der dreiatomige Alkohol. Das Glycerin liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure Glycerinsäure (Debus, *Philosoph. Mag. IV. Ser. Vol. 15. p. 196. Centralblatt 1858. S. 236*, später auch von Socoloff gefunden).

$$\text{Glycerin} \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + O_4 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_8 \text{ Glycerinsäure } + 2\,HO.$$

Das Glycerin, der Mannit $C_{12}H_{14}O_{12}$, die Zuckerarten, die Stärke, die Holzfaser, Cellulose, das Dextrin geben bei der Oxydation mit Salpetersäure vorzugsweise leicht Oxalsäure und Kohlensäure wie die Glycole. Die höheren Glieder der Formylsäurereihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ zerfallen in niedere Säuren derselben Reihe und der Akrylsäurereihe $C_{2n}N_{2n-2}O_4$. Die höchsten geben Glieder der zweibasischen Säuren aus der Bernsteinsäurereihe.

Die einatomigen Säuren der Formylreihe verhalten sich zur Salpetersäure nicht alle einander gleich. Die unteren Glieder werden dadurch zerstört. Die höheren dagegen, schon die Valeriansäure, widerstehen diesem Oxydationsmittel bedeutend. Leicht werden in der Reihe höher stehende Säuren dabei so oxydirt, dass sie C_2H_2 verlieren und somit in Säuren einer niederen Stufe derselben Reihe verwandelt werden.

Die zweiatomigen Säuren der Bernsteinsäure widerstehen der Salpetersäure noch mehr. Schon die Oxalsäure wird nicht ganz leicht in Kohlensäure durch dieselbe verwandelt, noch viel mehr widerstehen Bernsteinsäure und die noch höheren Glieder Pimelinsäure, Korksäure, Lepargylsäure, Fettsäure.

Die zweiatomigen Säuren: Aepfelsäure und Weinsäure, ferner die Citronensäure liefern wie die Zuckerarten Oxalsäure.

Die sogenannten Proteinsubstanzen, die Seide, Wolle, Haut geben mit Salpetersäure intensiv gelbe Nitroverbindungen (Pikrinsäure?)

Die der Phenylreihe angehörigen und verwandten höheren Verbindungen geben mit Salpetersäure Pikrinsäure. So auch Salicin, Salicylsäure, Phloridzin, Indig, Cumarin, Aloe, Benzoeharz.

Die Naphthylverbindungen geben Phtalsäure, Nitronaphthalin und andere nitrirte Körper.

Man macht in dem Laboratorium von dieser Oxydationsmethode fast täglich Gebrauch. Bei der Analyse dient sie dazu, die Metalle der Eisengruppe auf eine ungleiche Stufe der Oxydation zu erheben. Denn die Sesquioxyde R_2O_3 vom Mangan, Kobalt, Nickel (Zink hat kein Sesquioxyd) existiren nicht in erwärmten Flüssigkeiten, während die vom Uran, Eisen, sowie von Metallen der Thonerdegruppe, namentlich vom Chrom, Aluminium als Sesquioxyde, schwache Basen, in Lösungen sich erhalten. Es können deshalb aus mit Salpetersäure, Chlor, Königswasser, den Chlorsäuren behandelten Lösungen die Sesquioxyde durch Kalk, Baryt gefällt werden. Die Oxydule RO fallen dabei nicht mit.

Bei organischen Körpern wendet man die Salpetersäure häufig als Zerstörungsmittel an.

Nicht selten aber auch als wirklickes Oxydationsmittel, weil sie aus Verbindungen der höchsten Ordnungen, indem sie Kohlenwasserstoffgruppen zerstört, oftmals Körper der unteren Ordnungen unzerstört übrig lässt. So bei den Fetten, Wachs-, Harzarten.

Am häufigsten wendet man sie da an, wo man H, H_2, H_3 durch Salpetersäure zu Wasser oxydiren, dafür aber NO_4 in eine Verbindung einfügen will (das sogenannte Nitriren). Diese letztere Methode findet

sich erst weiter unten, im VII. Capitel, das von den stickstoffhaltigen Körpern handelt, beschrieben.

N. Oxydiren durch salpetrige Säure. Ammoniakverbindungen, Amide, amidartige Körper, Alkaloide verhalten sich zu den niedrigen Oxyden des Stickstoffs, deshalb auch zur rothen Salpetersäure merkwürdig. So wird der Harnstoff bei Behandlung mit salpetriger Säure vollständig zu Kohlensäure oxydirt, wobei freies Stickgas entweicht. Die Wirkung der salpetrigen Säure ist zuerst von Millon (*Annales de Chim. et de Phys. III. Sér. T. VI. p. 37. Centralblatt 1842. S. 895*) beim Harnstoffe erkannt.

Piria wandte die Oxydation durch salpetrige Säure 1848 (*Annales de Chim. et de Phys. III. Sér. T. XXII. p. 160*) zuerst zur Umwandlung der Amide an. Er liess dieselbe auf Asparagin, Asparaginsäure, Oxamid, Oxaminsäure, Succinamid, Butylamid einwirken.

Asparagin und Asparaginsäure } gaben Aepfelsäure,
Oxamid Oxaminsäure } gaben Oxalsäure,
Succinamid gab Bernsteinsäure,
Butylamid gab Buttersäure. Z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_6\\(NH_2)_2\end{matrix}\right\}\text{ Asparagin} + 2\,NO_3 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4\text{ Aepfelsäure} + 2\,HO + 4\,N.$$

$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_6\\H,\,NH_2\end{matrix}\right\}O_2\text{ Asparaginsäure} + NO_3 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4\text{ Aepfels.} + HO + 2\,N.$$

$$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\(NH_2)_2\end{matrix}\right\}\text{ Oxamid} + 2\,NO_3 = \left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4\text{ Oxalsäure} + 2\,HO + 4\,N.$$

$$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H,NH_2\end{matrix}\right\}O_2\text{ Oxaminsäure} = \left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4\text{ Oxalsäure} + HO + 2\,N.$$

Wie man sieht, wird hierbei das Säureradical vom Amide abgespalten, so dass die Säuren, deren Amide jene stickstoffhaltigen Körper sind, wieder hergestellt werden.

Aber auch die Amine werden in gleicher Weise verändert; die Amine sind die Verbindungen von Amid NH_2 mit positiven Radicalen (Alkoholradicalen). T. S. Hunt (*Sillim. americ. Journ. (2). T. VIII. p. 372*) hat bald darauf (1849) die vorigen Reactionen parallelen bei Aminen zur Anwendung gebracht und zwar mit analogem Erfolge. Er fand, dass das Anilin dabei Phenylalkohol liefert. Damit war denn auch der erste Alkohol aus dem Amine wieder hergestellt.

Später ist das Verfahren eine allgemeine Methode geworden, welche zur Herstellung der Alkohole und Säuren aus ihren Amiden dient. S. weitere Beispiele unter Darstellung von Alkoholen, Säuren.

Aehnlich wie vorige Amide und Amine verhalten sich auch die Ammoniakverbindungen zur salpetrigen Säure, was schon die einfachen Zersetzungsproducte beweisen, welche salpetrigsaures Ammoniak beim Erhitzen liefert, das in Stickgas und Wasser zersetzt.

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\NO_2\end{matrix}\right\}O_2 = N_2 + 4\,HO.$$

Bei allen diesen Beispielen wird ein Theil der organischen Gruppe, auf welche die salpetrige Säure einwirkt, zerstört.

Kürzlich von SCHÜTZENBERGER angestellte Versuche beweisen aber, dass die erste Einwirkung der salpetrigen Säure auf den obigen Körpern verwandte namentlich auf Alkaloide in einer einfachen Oxydation besteht, bei der allein die salpetrige Säure zersetzt wird, deren Stickstoff frei entweicht, während der Sauerstoff sich zu der vorhandenen Elementengruppe hinzuaddirt. So gaben Chinin, Strychnin

$C_{40}H_{24}N_2O_4$ Chinin $+ O_2 = C_{40}H_{24}N_2O_6$ Oxychinin,

$C_{42}H_{22}N_2O_4$ Strychnin $+ O_2 + 6\,HO = C_{42}H_{28}N_2O_{12}$ Oxystrychinin.

Man liess hierbei die schwefelsauren Salze dieser Basen auf salpetrigsaures Kali einwirken. SCHÜTZENBERGER (*Comptes rend. T. XLVII p. 79. Centralbl. 1858. S. 541.*)

Die salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure (rothe rauchende Salpetersäure) oxydirt fast alle die Körper, welche durch Salpetersäure oxydirt werden, schneller und meist unter heftiger Reaction, die bisweilen explosionsartig werden kann, so dass man sie je nach der Natur der Substanz bald zu wählen, bald zu vermeiden hat.

O. Oxydiren durch Cyan. Es ist nicht zu leugnen, dass das Cyan dem Chlor ähnlich mittelbar oxydirend wirken kann. Abgesehen von vielen vereinzelten Thatsachen, die dieses beweisen, hat BOUDAULT (*Journ. de Chim. et d. Pharm. 1845. p. 434. Centralbl. 1845 S. 811*) das Cyan als eigentliches Oxydationsmittel empfohlen. Zur Methode ist dieses Verfahren indessen nicht geworden. Das freie Cyan ist zu leicht zersetzbar und giebt schon beim Zusammentreffen mit Wasser störende Nebenreactionen. Man hat deshalb rothes Blutlaugensalz angewandt. Da dieses aber durch Einleiten von Chlor erst aus gelbem Blutlaugensalz bereitet wird, so leistet Chlor offenbar bei directer Anwendung dasselbe wohlfeiler. Die Bestandtheile des Blutlaugensalzes, die sich den zu oxydirenden Körpern beimengen, sind in den meisten Fällen gar nicht zulässig.

In alkalischen Flüssigkeiten wirkt das rothe Blutlaugensalz vielleicht noch am besten. (Harnsäure lieferte so die Lantanursäure (SCHLIEPER).

P. Oxydiren durch Chromsäure. Man wendet dabei entweder reine Chromsäure, oder, wenn es thunlich, die mit Schwefelsäure oder Salpetersäure versetzte Lösung des zweifach chromsauren Kali's an.

Die Chromsäurelösung ist unter allen Oxydationsmitteln dasjenige, das in wässrigen Lösungen am stärksten oxydirend wirkt, wiewohl auch hier wiederum einige Körper widerstehen, von denen man auf dem ersten Blick eine heftige Einwirkung erwarten sollte.

Unter den Metalloiden zeichnet sich Kohle in ihrem Verhalten zur Lösung von Chromsäure aus. Sie wird vollständig dadurch in Kohlensäure verwandelt, sowohl im freien Zustande, wie in Verbindungen, namentlich auch die Kohle in sogenannten organischen Körpern. Nach Angabe der Gebr. ROGERS (*Sillim. americ. Journ. 2. Ser. Vol. VI. p. 110. Centralbl. 1848. p. 734*) wird der feingepulverte Diamant und der Graphit dadurch vollständig zu Kohlensäure oxydirt.

BRUNNER verfolgte dieses Verhalten weiter, und beschrieb (*Poggend.*

Annal. Bd. XCV. S. 379. Centralbl. 1855) eine darauf gegründete Methode der Kohlenstoffbestimmung. In Zucker, Holz, Schiesspulver, Gusseisen, kurz fast in allen Verbindungen, bei denen der Kohlenstoff durch Elementaranalyse bestimmt werden kann, gelang es auch denselben durch die Mischung von zweifach chromsaurem Kali mit Schwefelsäure zu Kohlensäure zu oxydiren und diese zu bestimmen.

Die concentrirte Chromsäurelösung zerfrist Papier schnell, zerstört Sägespähne u. dgl., und bringt manche derartige Stoffe zum Entzünden.

Bei dieser Energie ist ihr Verhalten zu Phosphor merkwürdig, derselbe wird namentlich durch die mässig conc. Lösung nur äusserst langsam selbst beim Kochen oxydirt und geht dabei in die flüssige Modification über, die beim Erkalten weit unter dem Schmelzpunkt des Phosphors noch flüssig und durchsichtig bleibt.

Die Chromsäurelösung oxydirt die

Metalloide Kohlenstoff, Arsen, Phosphor, Antimon, Bor, Schwefel, Selen, Tellur, den gebundenen Wasserstoff, das gebundene Silicium.

Durch die Lösung der Chromsäure in Salpetersäure oder Schwefelsäure oxydirt man die Metalle alle bis auf die Edelmetalle.

Die organischen Radicale werden durch Chromsäurelösung sämmtlich vollständig zerstört, wenn man die Reaction durch Wärme unterstützt und die Lösung im Ueberschusse anwendet.

Verfährt man umgekehrt und mässigt die Reaction durch Abkühlung und Verdünnung, so kann man mittels der Chromsäure umwandeln:

Die Alkohole der Protyl- und Methylreihe in Säuren.

Die Alkohole der Methylreihe in Alkohole der Protylreihe. Weingeist liefert; indem er H_2 abgiebt und O_2 aufnimmt, Essigsäure; ferner Aldehyd, indem er H_2 abgiebt; Ameisensäure, indem C_2H_2 oxydirt austreten und O_2 gebunden werden. Dabei bilden sich gewöhnlich auch Essigsäure- und Ameisensäureäther.

Auf die ätherartigen Verbindungen der Methylreihe wirkt die Chromsäure nicht so leicht ein, wie auf die Alkohole derselben Reihe.

Im sogenannten Schwefeläther löst sich die Chromsäure unzersetzt. Viele Glycerinäther, die natürlichen Fette ertragen die Einwirkung, so Palmitin, Stearin, man hat daher die Chromsäure zum Bleichen der Fette angewendet.

Die zweibasischen Säuren der Oxalreihe, welche über der Oxalsäure liegen, wie Bernsteinsäure, widerstehen hartnäckig. Die Oxalsäure dagegen wird leicht oxydirt. Ebenso werden leicht oxydirt die verwandten zweibasischen Säuren, Aepfelsäure, Citronensäure, Weinsäure. Auf die zuckergepaarten Verbindungen wirkt die Chromsäure meist heftig ein, sie erzeugt meist die Oxydationsproducte der beiden Körper, die sich gepaart haben. So zerfällt das

$$\text{Salicin.}\quad \left.\begin{array}{l}\alpha\ C_{14}H_6O_2,H \\ \beta\ C_{12}H_{10}O_{10},H\end{array}\right\}O_2 + 2\,HO = \begin{array}{ll}C_{14}H_8O_4 & \text{Saligenin} \\ C_{12}H_{12}O_{12} & \text{Zucker}\end{array}$$

bei der Behandlung mit Chromsäurelösung in Kohlensäure und Ameisensäure, die von Zucker (β) herrühren, und

Salicylaldehyd.

$C_{14}H_6O_4$

dessen Radical α im Salicin enthalten ist.

Die Proteinsubstanzen geben bei vorsichtiger Behandlung mit Chromsäure ebenso wie bei der von Braunstein und Schwefelsäure, neben nicht bestimmbaren nicht flüchtigen Zersetzungsproducten, flüchtige Producte, welche Gemenge der Aldehyde, Säuren der Protylenreihe mit den flüchtigen Säuren der Formylreihe sind, wie vielfache in Liebig's Laboratorio (Schlieper, Guckelberger) angestellte Versuche dargethan haben.

Indig $C_{16}H_5NO_2$ wird durch Chromsäurelösung bei vorsichtiger Behandlung in Isatin $C_{16}H_5NO_4$ verwandelt (Erdmann, Laurent).

Die Chromsäure kann oftmals zweckmässig in Form des einfach und zweifach chromsauren Kali's, Kalks angewandt werden, namentlich gilt dieses, wenn es sich darum handelt, organische Säuren einer Oxydation auszusetzen. Dieselben machen selbst die Chromsäure aus jenen Salzen frei, und hierbei wirkt dieselbe dann nicht so zerstörend, wie es die Mischung der freien Säure mit organischen Körpern thut. Weinsäure, Aepfelsäure lieferten bei Behandlung mit chromsaurem Kali Tartronsäure und Malonsäure (Dessaignes, *Comptes rend. T. XLVI. p. 76. Centralbl. 1858. S. 650*).

$$\text{Weinsäure } \left.\begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_2O_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ Tartronsäure} + C_2H_2O_2$$

$$\text{Aepfelsäure } \left.\begin{matrix} C_8H_4O_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_2O_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \text{ Malonsäure} + C_2H_2O_2.$$

Hier erhält man also Oxydationsproducte höherer Ordnung, während die freie Chromsäure dieselben Säuren, wie schon oben angegeben, weit tiefer zersetzt.

Die Anwendung der Chromsäure ist beschränkt durch die grossen Mengen Chromoxyd, Säure, Kali, die nach der Behandlung im Rückstande sich vorfinden.

Q) Oxydiren durch Uebermangansäure. Wegen der Schwierigkeit, die Uebermangansäure von Beimengungen (Kali und Schwefelsäure), die bei der Bereitung ihrer wässrigen Lösung gebraucht werden, zu trennen, ist dieses Oxydationsmittel ebenfalls von beschränkter Anwendbarkeit.

Am meisten wird die Lösung der Uebermangansäure zum Titriren angewandt, da sie durch alle oxydirbaren organischen wie unorganischen Stoffe schnell reducirt wird. Ihre Lösung, die äusserst intensiv roth ist, wird nach der Reduction der Säure zu Manganoxydul farblos, deshalb eignet sie sich zu diesem Zwecke ganz vorzüglich. Die Unhaltbarkeit der Lösung auf längere Zeit ist dabei ein Uebelstand.

R. Oxydiren durch Schwefelsäurehydrat. Die Metalloide: Bor, Selen, Tellur, Arsen, Antimon, Kohle, Phosphor und der Schwefel selbst zersetzen die concentrirte Schwefelsäure bei Siedehitze, und oxydiren sich unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Im Allgemeinen ebenso verhalten sich die Metalle der Gruppen 2—6. Aber auch viele der Metalle der 7. u. 8. Gruppe (Molybdän und

Bleigruppe) werden beim Kochen mit Schwefelsäure oxydirt. So Molybdän, Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Zinn, Cadmium. Auf Blei wirkt die Schwefelsäure, weil das entstehende schwefelsaure Blei sehr schwer löslich ist, nur schwierig ein.

Gold, Platin, Iridium, Rhodium, Wolfram werden von siedender Schwefelsäure nicht angegriffen.

Organische Körper geben beim Erhitzen mit Schwefelsäure zuerst ihr Wasser ab, dann Wasserstoff und Sauerstoff, zu Wasser verbunden, endlich verkohlen sie, worauf Oxydation der Kohle zu Kohlensäure unter Entwicklung von schwefliger Säure eintritt.

Man macht von dieser Oxydation Gebrauch bei der Scheidung des Goldes vom Silber, indem nur letzteres in schwefelsaures Silberoxyd verwandelt wird, ferner bei Darstellung der Salze von Kupfer, Quecksilber etc. Ganz besonders dient sie zur Darstellung der schwefligen Säure, wobei man meist Kohlenpulver verwendet. Man erhält sie dann mit Kohlensäure zusammen, die bei der Darstellung schwefligsaurer Salze meistens nicht hinderlich ist, weil sie durch die schweflige Säure gegen Ende der Sättigung wieder ausgetrieben wird. Wo die Kohlensäure schädlich ist, wendet man Kupferspähne oder Quecksilber zur Bereitung der schwefligen Säure an. Endlich dient sie zur Verbrennung der Salze organischer Säuren, wenn man deren Basen als schwefelsaure ohne Verlust an Schwefelsäure glühen kann, also der Kali-, Natron-, Kalk-, Baryt-, Strontian- und Bleisalze.

S. Oxydiren durch leicht reducirbare Metalloxyde. Die Oxyde von Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer eignen sich in vielen Fällen, um Oxydationen zu bewerkstelligen, ganz besonders die alkalischen Lösungen von:

Goldoxyd in verdünnter Kalilauge (Goldchloridlösung mit Kali versetzt).

Silberoxyd in Ammoniak (Silberlösung mit Ammoniak versetzt).

Kupferoxyd und Kalilauge (Trommer'sche Probe) und Fehling's Flüssigkeit (Kupfervitriol mit Weinsäure in verdünnter Kalilauge gelöst).

Die alkalische Goldlösung ist ein sehr empfindliches Reagens auf die Gegenwart organischer Substanz in Flüssigkeiten, sie lässt bei gewöhnlicher Temperatur, sicher beim Erwärmen, Gold metallisch fallen, oftmals als Spiegel; so durch Oxalsäure, Weinsäure.

Die Silberlösung wird reducirt, besonders durch die Aldehyde, welche meist einen Silberspiegel geben.

Das Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit wird durch Traubenzucker, Milchzucker schnell zu Kupferoxydul reducirt. Durch Rohrzucker erst bei sehr lang fortgesetztem Kochen; durch Mannit nur bei sehr starker Concentration der Lauge und sehr langem Kochen.

Das Quecksilberoxyd als trocknes Pulver in Flüssigkeiten gebracht, die Ameisensäure enthalten, wird zu Metall reducirt.

Es sind vorzugsweise die Aldehyde und Zuckerarten, welche Silber- und Kupferoxyd in alkalischer Lösung schnell reduciren, die Ameisensäure, und die bei Gegenwart von Alkali den Sauerstoff begierig absorbirenden Gerbsäuren verhalten sich ebenso.

Von stickstoffhaltigen Körpern reduciren z. B. Alloxantin das pulverförmige Silberoxyd, Quecksilberoxyd.

T. Oxydiren durch Hyperoxyde. Das einzige lösliche Hyperoxyd ist das Wasserstoffhyperoxyd HHO_4. Es oxydirt eine Menge Körper, bewirkt aber auch bei einigen umgekehrt Reduction, so die von Silberoxyd, Platinoxydhydrat, Goldoxyd, Quecksilberoxyd, wobei der Sauerstoff beider Körper frei, und das Metall ausgeschieden wird. Die übrigen Hyperoxyde, wie Braunstein, Silberhyperoxyd, braunes Bleihyperoxyd, sind unlöslich, wirken aber bei Gegenwart freier Säure vortrefflich.

Das Wasserstoffsuperoxyd hat namentlich zur Herstellung anderer Superoxyde, so jener der alkalischen Erden, gedient, die Thenard damit darstellte.

Braunstein und Bleisuperoxyd wurden von Wöhler und Liebig bei ihrer für die Entwicklung der organischen Chemie so erfolgreichen Arbeit über die Harnsäure als Oxydationsmittel mehrfach angewandt, und sind seit der Zeit allgemeine Oxydationsmittel für organische Substanzen. Harnsäure giebt dabei Allantoin, Harnstoff, Oxalsäure, Kohlensäure (Wöhler und Liebig). Opiansäure $C_{20}H_{10}O_{10}$ liefert Hemipinsäure $C_{20}H_{10}O_{12}$ (Wöhler). Der Erfolg ihrer Wirkung ist dem der Anwendung von Chromsäure durchaus ähnlich, oftmals ist die Anwendung dieses Mittels aber letzterer vorzuziehen, weil es nicht so zerstörend wirkt. Die Alkohole der Methylreihe gehen hierbei durch Wasserstoffverlust in die Aldehyde über, wobei sich auch die niederen Glieder der Säuren der Formylreihe bilden. Die zweibasischen Säuren, Oxalsäure, Korksäure, Schleimsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, ferner die Zuckerarten, die Stärke, die Holzfaser und die Proteinsubstanzen, so wie die mit Zucker gepaarten Körper geben neben anderen Producten dabei mehr oder weniger grosse Mengen Ameisensäure.

U. Oxydiren bei Glüh- und Schmelzhitze. Ausser den Oxydationen in Sauerstoff, an freier Luft, in Wasserdampf, die schon oben beschrieben sind, gehören hierher:

Die Oxydationen:

a) durch Schmelzen mit starken Basen, Kali, Natron, oder kohlensaurem Kali oder Natron,
b) durch Schmelzen mit kohlens. Natron, Kalk und Zusatz von Salpeter,
c) durch Schmelzen mit kohlens. Natron und chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali,
d) durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali,
e) durch Schmelzen mit zweifach chromsaurem Kali,
f) durch Glühen mit chromsaurem Bleioxyd,
g) durch Glühen mit Silberoxyd, Quecksilberoxyd.
h) durch Glühen mit Kupferoxyd,
i) durch Glühen mit Bleioxyd.

Das Schmelzen mit Natron (Kalk, Baryt), deren kohlens. Salzen am Luftzutritte, oder in bedeckten Tiegeln mit Zusatz von Salpeter oder chlorsaurem Kali wendet man häufig an,

um die Metalle, Oxydule, Sesquioxyde, Oxyde von Chrom, Mangan, Vanadium, Molybdän, Wolfram, Zinn ferner von Titan-, Tantal-, Niobverbindungen in Säuren zu verwandeln. Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium oxydiren sich ebenfalls beim Schmelzen mit Alkali. Von diesen Oxyden ist das des Rhodiums und Iridiums in der Flüssigkeit, die nachher beim Auslaugen der Schmelze entsteht, unlöslich, das Rutheniumoxyd (Säure), die Osmiumsäure löslich. Das Platin oxydirt sich dabei nur schwierig. Da die Salze der Chromsäure, Mangansäure, Vanadsäure, Molybdänsäure, Zinnsäure, Wolframsäure, Titan-, Tantal-, Niobsäure, Ruthensäure, Osmiumsäure mit überschüssigem Alkali in Wasser löslich sind, geschieht dieses nicht selten behufs quantitativer Trennung. Diese Behandlung ist eine der besten, um unlösliche Körper auflöslich zu machen (aufzuschliessen). Ebenso dient sie zur Oxydation von Schwefel-, Arsen-, Antimon-, Phosphor-, Selen-, Tellurmetallen.

Schwefelmetalle können bei Gegenwart von starken Basen nie ohne Zusatz von Salpeter vollständig oxydirt werden. Man muss dieselben mit den gepulverten Schwefelmetallen mischen und in kleinen Mengen in den vorher glühenden Tiegel werfen, weil die meisten heftig verpuffen. Wo dieses nicht angeht, muss die Heftigkeit durch einen grossen Zusatz von kohlens. Natron verhütet werden.

Chlorsaures Kali darf u n t e r k e i n e r B e d i n g u n g mit Schwefelmetallen glühen, nicht einmal mit deren Pulvern zusammenreiben, da diese Gemenge auf das Heftigste explodiren. Zum Aufschliessen von Osmium-Iridium ist von Fritzsche und Struve ganz besonders empfohlen, das gepulverte Erz mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali zusammenzuschmelzen. Das Iridium bleibt nachher beim Auflösen im Wasser zurück, während Osmiumsäure mit Rutheniumoxyd in Lösung übergeht. Sehr gewöhnlich oxydirt man Schwefel- und Phosphorverbindungen durch schwaches Glühen mit dem Gemenge von Salpeter und kohlens. Natron.

Den Schwefelgehalt und Phosphorgehalt von Pflanzen und vielleicht auch von Thierstoffen bekommt man am genauesten, wenn man die Substanz erst längere Zeit mit der concentrirtesten Salpetersäure kocht, eintrocknet, mit gepulvertem Salpeter mischt und mit einer so grossen Menge von gepulvertem kohlensauren Natron zusammenreibt, dass beim schwachen Glühen im Silbertiegel durchaus keine kleinen Verpuffungen in der Masse sichtbar werden, dieselbe vielmehr ruhig erst verkohlt und nach und nach vollkommen weiss wird.

Bei einer nicht unbedeutenden Anzahl von Aschenanalysen, welche im Laufe der beiden letzten Jahre von meinen Freunden R. Arendt und H. Ritter und mir gemacht wurden, haben wir dieses Verfahren als das sicherste erkannt. (*Vergl.* R. Arendt, *das Wachsthum der Haferpflanze. Leipzig, 1857. S. 28.*)

D u r c h S c h m e l z e n m i t z w e i f a c h s c h w e f e l s a u r e m K a l i werden ebenfalls mehrere Metalle oxydirt. Sie lösen sich nach vollendeter Reaction als schwefelsaure Salze. Iridium wird blos oxydirt, löst sich nicht beim Kochen der Schmelze mit Wasser, Rhodium und Palladium werden oxydirt, und lösen sich nachher beim Auslaugen mit auf.

Von letzteren Methoden werden einige mit Vortheil bei der Analyse vom Platinerz angewandt, wobei folgende Differenzen im Verhalten der verschiedenen Metalle ins Auge zu fassen sind.

Beim Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali oxydiren sich Rhodium und Palladium zu schwefelsaurem Rhodiumoxyde und Palladiumoxyd, die in Wasser löslich sind. Das Iridium zu in Wasser, Salzsäure und Königswasser unlöslichem Oxyde. Platin wird von der Schmelze gar nicht angegriffen, löst sich aber in Königswasser.

Beim Schmelzen mit Kali wird Platin etwas angegriffen, Ruthenium bildet rutheniumsaures Kali. Osmium wird besonders bei Zusatz von chlorsaurem Kali oxydirt, Rhodium und Iridium oxydiren hierbei ebenfalls. Das beim Schmelzen mit Kali oder kohlensaurem Kali erzeugte Rhodiumoxyd und Iridiumoxyd löst sich nicht in Wasser, Salzsäure, Königswasser. Das mit anderen Metallen legirte Iridiummetall so wie das Rhodiummetall werden beide von Königswasser gelöst, die reinen dichten Metalle nicht.

Durch Schmelzen mit zweifach chromsaurem Kali erreicht man die vollständigste Zerstörung organischer Substanzen. Liebig hat (*Anleit. zur Anal. organ. Körper, S. 32—33*) eine Mischung von chromsaurem Blei und chroms. Kali zur Elementaranalyse empfohlen. Mayer (*Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. XCV. S. 204*) hat das chroms. Kali auch für sich allein dazu angewandt.

Chromsaures Bleioxyd ist eins der vorzüglichsten Oxydationsmittel. Es ist zur Ausführung der Elementaranalyse von schwefelhaltigen Körpern, namentlich Verbindungen von schwefliger Säure und dergl., unentbehrlich, sowie zur Analyse von Salzen, z. B. Kali-, Natron-, Kalksalzen, deren Basen Kohlensäure zurückhalten. Das chromsaure Bleioxyd wird behufs dieser Anwendung zuvor schwach geglüht, so dass es beim Erkalten braun aussieht. Man erhitzt es bei der Analyse nach und nach im Verbrennungsrohre fast bis zum Schmelzen, wobei die Chromsäure alle Kohlensäure aus den vorhandenen Basen austreibt.

Silberoxyd oxydirt viele Substanzen bei sehr niedriger Temperatur.

Auch mit Quecksilberoxyd kann man organische Körper verbrennen, und es eignet sich zur Verbrennung stickstoffhaltiger Körper. Am häufigsten wendet man dazu aber das Kupferoxyd an.

Das Kupferoxyd und das chromsaure Bleioxyd sind die gewöhnlichsten Oxydationsmittel der Elementaranalyse, beide haben sich als solche immer mehr bewährt.

Was die Geschichte der Elementaranalyse anbetrifft, so versuchte zuerst Lavoisier (1781) die Zusammensetzung organischer Körper durch Verbrennung derselben mittels Sauerstoff zu bestimmen, er ermittelte die Menge Sauerstoff, die dabei verbraucht, und die Quantität Kohlensäure, welche erzeugt wurde. Er nahm an, es entstehe dabei nur Wasser und Kohlensäure, und es müsse das Gewicht der gefundenen Kohlensäure und des gefundenen Wassers der Summe des verbrauchten Sauerstoffs + Gewicht der verbrannten Substanz gleich sein. Auf diese Voraussetzungen sich stützend suchte Lavoisier durch

Verbrennen der Kohle die Zusammensetzung der Kohlensäure durch Verbrennen von Oelen, Weingeist die Zusammensetzung dieser Körper zu ermitteln.

Später (1784) wandte Lavoisier zur Verbrennung von Kohlenpulver leicht reducirbare Metalloxyde, wie Quecksilberoxyd, Mennige an, um die Zusammensetzung der Kohlensäure festzustellen.

Gay-Lussac und Thenard führten 1810 die ersten Elementaranalysen durch Verbrennen der Substanz mit einer gewogenen Menge chlorsaurem Kali aus, sie sammelten die gasförmigen Verbrennungsproducte, berechneten, wie viel Sauerstoff die angewandte Menge chlorsauren Kali's geben musste, bestimmten den übrig gebliebenen Sauerstoff in dem bei der Verbrennung erhaltenen Gase und die darin enthaltene Kohlensäure. Die Differenz zwischen dem Sauerstoffgehalt des angewandten chlorsauren Kali's und dem gefundenen Ueberschusse war die zur Verbrennung der organischen Substanz zu Kohlensäure und Wasser erforderliche Menge. Durch Subtraction der gefundenen Kohlensäure von dem Gewichte des verzehrten Sauerstoffs + dem Gewichte der angewandten zu verbrennenden Substanz fanden sie wie viel Wasser sich gebildet hatte, und berechneten hieraus den Wasserstoffgehalt derselben.

Berzelius brachte 1814 zuerst das bei der Verbrennung organischer Substanzen erzeugte Wasser und die Kohlensäure auf die Wage. Von ihm rührt die Anwendung des Chlorcalciumrohrs her, die Kohlensäure sammelte er über Quecksilber, liess sie durch eine gewogene Menge Kalilauge absorbiren und bestimmte sie durch Wägung. Berzelius verbrannte die organischen Substanzen im Glasrohre mittels einer Mischung von chlorsaurem Kali und Chlornatrium.

Das Kupferoxyd wandte 1815 Gay-Lussac zur Verbrennung der Blausäure und des Cyans an; dasselbe ist seit dieser Zeit, besonders nachdem Döbereiner dessen Vorzüglichkeit dargelegt hatte, allgemein in Gebrauch gekommen.

Bei allen diesen Vorläufern der heutigen Elementaranalysen blieb die Ausführung derselben schwierig, und es wurden zu jener Zeit überhaupt seltener dergleichen Analysen ausgeführt, bis v. Liebig dieselben umgestaltete.

Seit 1823 arbeitete v. Liebig anfangs mit Gay-Lussac gemeinschaftlich, an der Verbesserung der Elementaranalyse, bis endlich jener 1830 dieselbe auf den Grad der Vollkommenheit brachte, dass die genauesten Analysen darnach in kurzer Zeit ausgeführt werden konnten. Ein Blick auf die seit der Zeit in der Chemie gewonnenen Thatsachen zeigt von welcher Bedeutung diese der mechanischen Ausführung der Analyse allein gewidmete Arbeit geworden ist.

Durch Glühen mit Bleioxyd hat man bisweilen kohlenstoffreiche Körper, namentlich Steinkohle, Braunkohle, Hölzer verbrannt und aus der dabei erfolgten Reduction, dem Gewichtsverluste, den das Bleioxyd erlitt, einen Schluss auf die sogenannte Heizkraft der Brennmaterialien gezogen. Diese Methode ist sehr roh.

U. Oxydiren unter Mitwirkung des galvanischen Stroms.

Macht man Silberblech zum Sauerstoffpole, so oxydirt es sich in salpetersaurem Wasser zu einer Verbindung von Salpetersäure mit Silberhyperoxyd. Mit Ausnahme der übrigen Edelmetalle werden unter gleichen Umständen, bei Anwendung der verschiedenen Säuren als Leiter, alle Metalle durch den auf galvanischem Wege ausgeschiedenen Sauerstoff oxydirt.

Was die Wirkung solchen Sauerstoffs auf Verbindungen zusammengesetzter Radicale anbetrifft, so wurde dieselbe von Kolbe (über die oxydirende Kraft, des durch den galvan. Strom ausgesch. Sauerstoffs. *Philos. Mag. 3. Ser. Vol. 30. p. 334. Centralbl. 1847. S. 558* und *Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. LXIX. S. 257. Centralbl. 1849. S. 325*) zuerst angewandt. Erfolge davon hatte Kolbe bei der Behandlung von Sesquichlorkohlenstoffverbindungen, bei der Oxydation von Baldriansäure, Buttersäure, Essigsäure. S. Elektrolyse.

II. THIONIREN, SCHWEFELN.

A. Schwefeln durch unmittelbare Einwirkung von Schwefel auf Elemente.

Der Schwefel verbindet sich direct mit der bei Weitem grösseren Anzahl der Elemente. Man bewerkstelligt eine solche directe Verbindung auf verschiedene Weise:

1. Man bringt den Schwefel in tubulirten Retorten zum Schmelzen oder Verdampfen und leitet die gasförmigen Körper, die sich damit verbinden sollen, darüber.

2. Man erhitzt die Körper, die mit Schwefel verbunden werden sollen in Glasröhren, Kugelröhren und treibt den Dampf vom Schwefel darüber hin, die Temperatur auf geeignete Weise steigernd.

Es hängt häufig von der Höhe der Temperatur ab, welche Schweflungsstufe entsteht.

3. Man mischt die pulverförmigen Körper mit Schwefel, schichtet Metallplatten mit Schwefel, berührt glühende Metalle mit Schwefel, wirft auf geschmolzene Metalle Schwefel bis zur Sättigung. Die durch Wasserstoff reducirten Metalle, ferner die Metallschwämme eignen sich am besten, um beim Erhitzen mit Schwefel Schwefelmetalle von bestimmten Schweflungsstufen zu erzeugen.

Schwefeldampf in feinem Strahl in Sauerstoff geleitet verbrennt zu schwefliger Säure. Ebenso an der Luft erhitzter Schwefel.

Fluor verbindet sich mit Schwefel, wenn Fluorblei mit Schwefel erhitzt wird. Selen, Tellur schmelzen in allen Verhältnissen mit Schwefel zusammen. Durch Abwägen der geeigneten Mengen erhält man die proportionirten Verbindungen.

Iod, Chlor, Brom verbinden sich direct mit Schwefel. Iod schmilzt mit Schwefel zusammen. (Brom löst den Schwefel ohne merkliche Erwärmung, H. Rose.) Chlor in feinvertheilten Schwefel geleitet giebt Halbchlorschwefel S_2Cl (H. Rose, Dumas), bei längerem Einleiten Einfachchlorschwefel SCl (Soubeiran, Dumas). Dieser ist nur ein Gemenge von

Halbchlorschwefel mit Chlor. (CARIUS, *Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. CVI S. 291*).

Phosphor, Arsen, Antimon vereinigen sich direct mit Schwefel. Phosphor in allen Verhältnissen.

Phosphor vereinigt sich beim Erhitzen unter Explosion mit dem Schwefel. Erhitzt man unter Wasser, Weingeist, Steinöl, so kann man die Verbindungen P_4S, PS, PS_2. PS_3,PS_4,PS_6 erhalten. Ein Stück Phosphor mit einem Stück Schwefel im Verhältnisse 8:2 unter Wasser in Berührung gebracht, fliesst damit bei gewöhnlicher Temperatur zu P_2S zusammen (WICKE, *Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. LXXXVI. S. 115. Centralbl. 1853. S. 800*).

Bor und Silicium entzünden sich im Schwefeldampf und geben Schwefelbor und Schwefelsilicium (BERZELIUS).

Die Kohle verbindet sich beim Glühen in Schwefeldampf in 2 bestimmten Proportionen mit Schwefel, zu Einfach-Schwefelkohlenstoff CS (PERSOZ, *Introd. à l'Etude molecul. p. 117. 967. Strasb. 1837. 1838. Comptes rend. T. XLIV. p. 1218. Centralbl. 1857. S. 572*), der gasförmig ist, und zu dem condensirbaren Zweifach-Schwefelkohlenstoff CS_2.

Mit freiem Wasserstoff verbindet sich der Schwefel direct nur durch Vermittelung poröser Substanzen. Bimstein bedingt bei 400° die Bildung von Schwefelwasserstoff (CORENWINDER, *Annal. de Chim. et de Phys. T. XXXYIV. p. 77. Centralbl. 1852. S. 240*).

Die Metalle der Kaliumgruppe vereinigen sich beim Erwärmen mit Schwefel unter Feuererscheinung.

Die Metalle der Magnesium- und Calciumgruppe ebenso. (S. MATTHIESSEN, *Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. XCIII S. 277. Centralbl. 1855. S. 252.* BUNSEN, *Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. LXXXII S. 137. Centralbl. 1853. S. 78.*)

Die Metalle der Thonerdegruppe, Eisengruppe, Molybdän- und Bleigruppe vereinigen sich direct mit Schwefel. In Schwefeldampf geben Einfach-Schwefelmetalle $\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}S_2$: Cer (MOSANDER), Lanthan (MOSANDER) Yttrium; Beryllium (WÖHLER), Thor (BERZELIUS), Zirconium, Zinn, Zink, Cadmium schwieriger, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, wobei meist Halbschwefelkupfer entsteht, Uran, Iridium, Palladium, Quecksilber, Silber, Platinschwamm, sowie Platinsalmiak.

Anderthalb Schwefelmetall $\left.\begin{matrix}R_2\\R_2\end{matrix}\right\}S_6$: Aluminium.

Zweifach Schwefelmetall $\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}S_4$: Molybdän.

Dreifach Schwefelmetall $\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}S_6$: Wismuth.

Meistens entsteht im Momente, wo das Metall so weit erhitzt ist, dass die Verbindung beginnt, lebhafte Feuererscheinung, öfters heftiges Erglühen. Auch einige zusammengesetzte Radicale verbinden sich direct mit Schwefel. So liefert das Triäthylphosphin von HOFMANN und CAHOURS, wenn es in Aether gelöst mit Schwefel in Berührung gebracht wird,

die Schwefelverbindung $(C_4H_5)_3PS_2$. Nicht alle Metalle geben indessen vollkommen sicher obige Verbindungen in den bestimmten chemischen Proportionen, manche nehmen leicht mehr, manche zu wenig Schwefel auf. Das mittels Wasserstoff aus Kupferoxyd reducirte Kupfer verbindet sich schon beim Zusammenreiben mit Schwefelmilch (Winkelblech). Gold schmilzt mit Schwefel nicht zusammen. Beim Erhitzen mit Schwefel nehmen fette Oele Schwefel auf, wobei Schwefelwasserstoff entweicht. Die Oelsäure der Fette liefert dabei schwefelhaltige Producte (Anderson, *Phil. Mag. 3. Ser. Vol. 31. p. 161. Centralbl. 1847. S. 738*).

B. Schwefeln durch Kochen der Lösungen von Oxyden mit Schwefel. Die in Wasser löslichen Oxyde der Kali- und Kalkgruppe geben beim Kochen mit Schwefel unter Bildung von unterschwefliger Säure (Fordos und Gélis) zuerst Einfach- und bei mehr Schwefel Mehrfach-Schwefelmetall.

C. Schwefeln durch Glühen von Oxyden in Schwefeldampf oder Schmelzen von Oxyden mit Schwefel. Da sich der Schwefel leicht mit Sauerstoff verbindet und auch den schon gebundenen Sauerstoff anderen Körpern entzieht, so gehen viele Metalloxyde, die man mit Schwefel schmilzt, nöthigenfalls in Schwefeldampf glüht, in Schwefelmetall über. Indem man durch ein Glasrohr, worin die Oxyde zweckmässig hoch erhitzt werden, Schwefeldampf luftfrei hindurchströmen lässt, wird man gewiss die meisten Metalloxyde in Schwefelmetall umwandeln. Sind die Oxyde starke Basen, so bleibt die entstandene Schwefelsäure in Form von schwefelsaurem Salz beigemengt. Durch blosses Zusammenschmelzen von Schwefel mit den Alkalien oder kohlens. Alkalien erhält man auf diesem Wege die rohen Einfach- oder Mehrfach-Schwefelalkalien, je nach dem Verhältnisse des angewandten Schwefels und je nach der Dauer des Erhitzens mehr oder weniger mit schwefelsaurem Alkali gemengt, das durch Oxydation aus dem erstentstandenen unterschwefligsauren Alkali entsteht.

So giebt z. B. die Wolframsäure WO_3 beim Glühen in Schwefe dampf WS_2, das Bleioxyd PbO giebt Schwefelblei PbS. Nickeloxyd NiI giebt Schwefelnickel NS. Kupferoxyd CuO giebt Halbschwefelkupfer Cu_2S. Die Oxyde vom Mangan, auch der Braunstein liefern auf diesem Wege Schwefelmangan.

D. Schwefeln durch Erhitzen von Metallen oder Metalloxyden mit Schwefel und Salmiak. Der Salmiakdampf wirkt reducirend, da das Ammoniak in höherer Temperatur in Wasserstoff und Stickstoff zerfällt. Seine Wirkung ist gewiss eine complicirte; Bildung von Chloriden aus der Substanz, mit welcher Salmiak erhitzt wird, Bildung von Schwefelammonium und Einwirkung desselben auf das entstandene Chlorid, mögen die wesentlichen Ursachen der Wirkung dieses Mittels sein. Diese Methode liefert krystallinisches Schwefelmetall von Zinn, Eisen.

Zinnfeile mit Schwefel und Salmiak geglüht, liefert das goldglänzende Zweifach Schwefelzinn $\left.\begin{matrix}Sn\\Sn\end{matrix}\right\}S_4$, Musivgold.

Eisenoxyd mit Salmiak und Schwefel liefert bei der Temperatur, bei welcher der Salmiak sich gerade verflüchtigt, künstlichen Schwefelkies $\left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\}S_4$ (Wöhler).

E. Schwefeln durch trocknen Schwefelwasserstoff, indem man denselben bei gewöhnlicher Temperatur mit den zu schwefelnden Körpern zusammenbringt, oder die letzteren im Kugelrohre, in der Retorte, im Glasrohre oder Porcellanrohre erhitzt.

Da der Schwefelwasserstoff bei starkem Glühen schon für sich in Wasserstoff und Schwefel zerfällt, so ist klar, dass mehrere Elemente, z. B. Kalium, den Schwefelwasserstoff zersetzen und Schwefelmetall bilden müssen. Bei den Metallen aber ist es offenbar weit bequemer, statt derselben das Oxyd oder Chlorid auf diesem Wege zu schwefeln. Bemerkt sei besonders, dass auch das Bor nach Wöhler's und Deville's Versuchen (1857) den Wasserstoff aus dem Schwefelwasserstoff abscheidet und sich in Schwefelbor verwandelt.

Chlorphosphor giebt dabei Dreifachschwefelphosphor

$PCl_3 + 3\,HS = 3\,HCl + PS_3$ (Sérullas).

Chlorkiesel giebt dabei Chlorschwefelkiesel

$SiCl_3 + HS = SiCl_2\,S + HCl$ (Pierre).

Chlortitan giebt Schwefeltitan in goldglänzenden Schuppen:

$TiCl_2 + 2\,HS = TiS_2 + 2\,HCl$ (Ebelmen).

Chlorchrom Cr_2Cl_3 giebt Schwefelchrom

$Cr_2Cl_3 + 3\,HS = Cr_2S_3 + 3\,HCl$ (Liebig, Harten).

Chlorwismuth und Schwefelwasserstoff liefern:

$3\,BiCl_3 + 6\,HS = BiCl_3,\,2\,BiS_3 + 6\,HCl$ (Schneider).

Kali im Strom von Schwefelwasserstoff erhitzt giebt

Einfach Schwefelkalium $KO + HS = KS + HO$.

Ebenso verhalten sich Natron, Lithion, Baryt, Kalk, Strontian (Berzelius).

Die Metalle der Thonerdegruppe verbinden sich auf diesem Wege nicht alle mit Schwefel. Aus der Eisenreihe giebt das Uranoxydoxydul auf diesem Wege auch kein Schwefelmetall.

Die Oxyde der Molybdänreihe und Bleigruppe können auf diesem Wege fast alle in die entsprechenden Schweflungsstufen verwandelt werden. Manche geben dabei niedere Schweflungsstufen. WO_3 giebt WS_2. Molybdänsäure MoO_3 giebt Zweifach Schwefelmolybdän MoS_2.

Das Glühen in Schwefelwasserstoff kann bei der Analyse benutzt werden. Aus arsensaurem Eisen, arsensaurem, arsenigsaurem Zinnoxyd entweicht das Arsen als Schwefelarsen; Schwefeleisen, Schwefelzinn hinterlassend (Ebelmen). Die so entstandenen dichten Schwefelmetalle verhalten sich zum Theil anders als die aus wässrigen Lösungen gefällten. Auf solchem Wege erzeugtes dichtes Schwefelnickel, Schwefelkobalt, ist in verdünnter Salzsäure unlöslich, das Schwefelmangan löslich (Ebelmen). Letzteres kann folglich durch Salzsäure von ersteren getrennt werden.

F. Schwefeln durch Chlorschwefel. Iodwasserstoff und Chlorschwefel zersetzen sich in Salzsäure und Iodschwefel.

G. Schwefeln im Dampfe von Schwefelkohlenstoff. Die Substanz befindet sich in einem Glasrohre, nöthigenfalls im Porcellanrohre. Man destillirt aus der Retorte-Schwefelkohlenstoff durch das glühende, nöthigenfalls weissglühende Rohr.

Kohlensaures Kali giebt Dreifach Schwefelkalium (BERZELIUS).

Uranoxydoxydul giebt UrS (H. ROSE).

Titansäure giebt TiS_2 (H. ROSE).

Tantalsäure giebt TaS_2 (H. ROSE).

Kohlensaures Ceroxyd giebt CeS (BERINGER).

Natürliches Manganoxydhydrat giebt MnS in Afterkrystallen (VÖLKER).

Chromoxyd giebt Cr_2S_3 (H. ROSE).

H. Schwefeln durch Erhitzen mit flüchtigen Schwefelmetallen. Das Schwefelquecksilber tritt an mehrere Metalle und Metalloide, so an Eisen, Zinn, Antimon, auch Oxyde, wie Kali, Natron, Kalk, Bleioxyd, den Schwefel ab.

I. Schwefeln durch Reduction von schwefelsauren Salzen mittels Wasserstoff, Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff in der Glühhitze. Da der Wasserstoff die meisten Oxyde reducirt, so ist einleuchtend, dass man beim Glühen von schwefelsauren Salzen in Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff ein Schwefelmetall erhalten muss. Ertragen diese Schwefelmetalle die Temperatur, bei der die Reduction vorgenommen wird ohne Zersetzung, so erhält man auch das Schwefelmetall von constanter Zusammensetzung. Schwefelsaure Salze werden im Glas- oder Porcellanrohre erhitzt, während trockner Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff hindurch geleitet wird. Es entsteht Schwefelmetall und Wasser.

FeO, SO_3 und Schwefelwasserstoff geben Halbschwefeleisen Fe_2S (ARFVEDSON). KO, $SO_3 + 2\,CS_2$ giebt KS_4 Vierfach Schwefelkalium + $2\,CO_2 + S$ (BERZELIUS).

VON HAUER hat mittels dieser Methode Atomgewichtsbestimmungen von Mangan ausgeführt, indem er das schwefelsaure Manganoxydul im Strome von Schwefelwasserstoff glühte (*Sitzungsber. d. Acad. d. W. zu Wien, math. naturw. Cl. Bd. XXV. S. 124. 1857*).

K. Schwefeln durch Reduction der schwefelsauren Salze mit Kohle. Man mischt die Salze mit Kohlenpulver, Harzen, Oelen, Zucker, Stärke und glüht im bedeckten Tiegel. Man erhält so die Einfach Schwefelmetalle $\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}S_2$ oder in den gewöhnlichen Formeln RS von Kalium, Natrium, Lithion, Kalk, Baryt, Strontian, Talkerde.

L. Schwefeln durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel, mit oder ohne Zusatz von Kohle. Auf solchem Wege werden bei Zusatz von Kohle mit Ausnahme einiger Metalle der Thonerdegruppe, die sich auch auf diesem Wege nur unvollkommen oder gar nicht schwefeln, alle Metalle in Schwefelmetalle verwandelt. Wasser zieht aus der Schmelze beim Auflösen Schwefelnatrium und wenn Metalle der Molybdängruppe vorhanden waren, dieselben als lösliche Schwefelsalze aus. Die übrigen Schwefelmetalle bleiben un-

gelöst zurück, weshalb dieses Verfahren in der Analyse von Wichtigkeit ist. Einige Erdmetalle scheinen hierbei auch Schwefelmetall zu bilden. So die Thonerde (Vincent, *Phil. Mag. IV. Ser. Vol. 14. p. 127*). Diese zerfallen aber schon mit Wasser wieder in Hydrat und Schwefelwasserstoff.

M. Schwefeln auf nassem Wege, a) durch Schwefelwasserstoff, b) durch die Sulphhydrate der Alkalien und alkalischen Erden und durch die löslichen Schwefelmetalle.

a) Schwefeln durch Schwefelwasserstoff, die bekannteste Operation zur Darstellung von Schwefelverbindungen. Man leitet dabei das Gas in die Lösungen der zu schwefelnden Verbindungen und schliesst, wenn die Operationen behufs quantitativer Bestimmungen ausgeführt werden sollen, die Luft so viel als möglich aus, um die Auscheidung von Schwefel aus dem Schwefelwasserstoffe zu verhüten.

Unter den Metalloiden werden Arsen und Antimon aus den Auflösungen in Säuren, selbst wenn dieselben einen mässigen Ueberschuss von Säure enthalten, in die ihren Oxyden und Chloriden entsprechenden Schwefelverbindungen umgewandelt. Aehnlich verhalten sich Selen, Tellur; auch die schweflige Säure wird geschwefelt, $SO_2 + 2\,HS = H_2O_2 + 2\,S$, und es bilden sich Wasser und freier Schwefel.

Die Oxyde vom Chlor, Iod, Brom, und vom Stickstoff werden durch Schwefelwasserstoff nicht geschwefelt, sondern zersetzt, es bilden sich Chlor-, Iod-, Bromwasserstoff und Wasser, aus den Stickstoffoxyden Ammoniak unter Freiwerden von Schwefel, von dem in dessen, wenn jene Oxyde in concentrirten Lösungen wirken, auch mehr oder weniger zu Schwefelsäure oxydirt wird.

Von den Metalloxyden werden die löslichen, namentlich Kali und Natron, in Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle (Sulphhydrate) verwandelt:

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2 = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Die Metalloxyde der Magnesium- und Calciumgruppe bilden dabei häufiger Verbindungen von Sulphhydrat und Hydrat. In den Lösungen der Salze aber wird kein Oxyd der Kali-, Kalk-, Talkerdegruppe in Schwefelmetall verwandelt.

Die Metalloxyde der Thonerdegruppe (sie sind in Wasser unlöslich) werden weder in den Lösungen ihrer Salze noch für sich unter Wasser durch Schwefelwasserstoff in Schwefelmetall verwandelt.

Was die schweren Metalle anbetrifft, so werden die Oxyde der Molybdängruppe und Bleigruppe aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle ausgefällt, die Oxyde der Metalle der Eisengruppe dagegen tauschen in sauren Lösungen ihren Sauerstoff nicht gegen Schwefel aus.

b) Schwefeln durch Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalien, namentlich Schwefelammonium. In sehr vielen Fällen, wo der freie Schwefelwasserstoff ein Oxyd, Chlorid etc. nicht in ein Schwefelmetall umsetzt, geschieht dieses noch durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium. Die Oxyde der Metalle der Eisengruppe z. B. werden durch Schwefelwasserstoff-

Schwefelammonium aus ihren Lösungen in Säuren, die man vor der Fällung mit Ammoniak neutralisirt hat, alle als Schwefelmetalle gefällt. Selbst die durch Ammoniak, Natron oder Kali gefällten Oxydhydrate werden durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium noch in Schwefelmetalle verwandelt.

Die Oxyde der Thonerdegruppe, die der Calcium-, Magnesium-, Kaliumgruppe dagegen werden in ihren neutralen Lösungen durch jene geschwefelten Alkalien nicht mehr in Schwefelmetalle verwandelt, und da nur die der Thonerdegruppe aus Lösungen, welche Ammoniaksalze enthalten, durch Ammoniak als Oxydhydrate gefällt werden, so erhält man auf Zusatz von Schwefelammonium zu Lösungen, welche ein Oxyd der Thonerdegruppe enthalten, unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff, dieselben Niederschläge, wie durch freies Ammoniak, d. h. Oxydhydrate.

Es muss hier noch hervorgehoben werden, dass ganz so, wie man durch Zusammenschmelzen von Schwefel, Alkali und Verbindungen von Metallen der Molybdängruppe oder der Alkaloide, Arsen, Antimon, Selen, Tellur lösliche Schwefelsalze erhält, solche auch beim Zusammenbringen derselben mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium entstehen.

Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung des Schwefelwasserstoffs und die des Schwefelammoniums in der Analyse. Aus einer angesäuerten Lösung können nach vorstehenden Angaben nur bei Gegenwart von Metallen der 8. und 7. Gruppe (Seite 3) Schwefelmetalle niedergeschlagen werden. Wären alle Metalle dieser beiden Gruppen gegenwärtig, so würde man sie alle zusammen als Schwefelmetalle mit einander durch Schwefelwasserstoff ausfällen, und den Niederschlag mit Schwefelammonium digeriren, wobei die Metalle der 7. Gruppe nebst Arsen und Antimon, Selen und Tellur in Lösung gehen, die Metalle der 8. Gruppe zurückbleiben würden. Aus der nun neutral gemachten Lösung fällt Schwefelammonium die Metalle der 6. Gruppe als Schwefelmetalle, die der 5. als Oxydhydrate, die der übrigen Gruppen 4. 3. 2. werden nicht gefällt.

Was die Darstellung von schwefelhaltigen organischen Verbindungen anbelangt, so haben wir zu diesem Zwecke einige sehr allgemein anwendbare Methoden, die im Grunde auch nur auf der Anwendung von Schwefelwasserstoff und von Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalien und Schwefelalkalien beruhen.

1) Alkohole verwandelt man in geschwefelte Alkohole durch Destilliren der Salze der sauren Aether derselben mit Schwefelmetallen. Um z. B. den geschwefelten Alkohol

Mercaptan.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S_2$$

darzustellen, bereitet man zuerst die sogenannte Schwefelweinsäure, sättigt dieselbe mit Baryt, Kalk, Kali, Natron und destillirt nun irgend eins dieser Saze mit Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium, Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium, oder Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium. Es tauschen sich nun Schwefel und Sauerstoff in den auf einander reagirenden Gruppen aus, wie folgt:

$$\underset{\text{Schwefelweinsaurer Baryt.}}{\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_4H_5,Ba\end{matrix}\right\}O_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium.}}{\left.\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right\}S_2} = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\K,Ba\end{matrix}\right\}O_4 + \underset{\text{Mercaptan.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2}$$

Nach diesem Verfahren wurde das Mercaptan 1833 von Zeise zuerst dargestellt, Zeise hatte aber von der Natur des Mercaptans eine ganz irrige Vorstellung, welche von v. Liebig widerlegt wurde. Erst nachdem v. Liebig die Natur der sogenannten Schwefelweinsäure dargelegt hatte, konnte man die Einfachheit der Umsetzung des Sauerstoffalkohols in Schwefelalkokol erkennen, das Verfahren aber ist später eine allgemeine Methode geworden, und es sind nach diesem und dem folgenden Verfahren die meisten geschwefelten Alkohole und ätherartigen Körper der Methylreihe dargestellt.

2) Die geschwefelten Aether, z. B. Schwefelmethyl, Schwefeläthyl, erhält man nach dem Verfahren von Regnault folgendermassen. Man bereitet zunächst eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium, Einfach Schwefelnatrium in Weingeist, und leitet in diese Lösung den Dampf von Chlormethyl, Chloräthyl. Man hat dann:

$$2\ \underset{\text{Chlormethyl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Cl\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S_2 = 2\ \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \underset{\text{Schwefelmethyl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2}\ \text{(Regnault)}$$

$$2\ \underset{\text{Chloräthyl.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S_2 = 2\ \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + \underset{\text{Schwefeläthyl.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2}\ \text{(Regnault).}$$

Denselben Erfolg hat man in anderen Fällen, wenn man die Chlor-, Iod-, Bromverbindungen solcher Alkoholradicale mit den weingeistigen oder wässrigen Lösungen der Schwefelalkalien oder auch mit trocknen Schwefelmetallen destillirt.

Die höheren Schwefelungsstufen der Alkohol- und Aetherradicale erhält man auf denselben beiden Wegen. Z. B. die mit doppelt so viel Schwefel

$$\underset{\text{Zweifach Schwefelmethyl.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_4} \qquad \underset{\text{Zweifach Schwefeläthyl.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_4}$$

indem man Zweifach Schwefelkalium statt des Einfach Schwefelkaliums anwendet.

Auch neutrale Aether vertauschen gegen den Schwefel von Schwemetallen ihren Sauerstoff. So erhält man das Thialöl, Zweifach-Schwefeläthyl $= C_4H_5S_2$, ausser auf vorhin angegebenem Wege, auch (nach Löwig) auf folgendem:

$$\underset{\text{Neutral Oxalsäure-Aether.}}{\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\C_4O_4\end{matrix}\right\}O_4} + \underset{\text{Zweifach-Schwefel-Kalium.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S_4} = \underset{\text{Thialöl.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_4} + \underset{\text{Neutral. Oxalsaures Kali.}}{\left.\begin{matrix}K,K\\C_4O_4\end{matrix}\right\}O_4}$$

3) Die geschwefelten Aldehyde entstehen ohne Weiteres, wenn man Aldehyde mit Schwefelwasserstoff zusammenbringt, und selbst in Ver-

bindungen mit anderen Körpern erfolgt noch ein Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel.

Aldehyd $C_4H_4O_2 + H_2S_2 = C_4H_4S_2 + H_2O_2$.

Aldehydammoniak $3.\left.\begin{matrix}C_4H_3\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2 + 4\,HS = \left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}S_2\\NH_2\end{matrix}\right\}S_2$ Thialdin $+ 2\,NH_3 + 6\,HO$.

Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2 + H_2S_2 = C_{14}H_6S_2$ Sulphobittermandelöl $+ H_2O_2$.

Eigenthümlich ist das Verhalten der stickstoffhaltigen Körper verschiedener Gruppen gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle.

4) Mit den Nitrilen verbindet sich der Schwefelwasserstoff ohne Weiteres, er verhält sich dabei ganz ähnlich wie das Wasser, denn

Benzonitril. Wasser. Benzamid.

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5\\N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ würde geben } \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$$

Benzonitril. Schwefelwasserstoff. Schwefelbenzamid.

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5\\N\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2 \text{ giebt ebenso } \left.\begin{matrix}C_{14}H_5S_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$$

Cahours erhielt das Schwefelbenzamid (*Comptes rend. T. XXVII. p. 239. Centralbl. 1848. S. 786*), als er durch die Lösung von Benzonitril in Weingeist, die mit etwas Ammoniak versetzt war, Schwefelwasserstoff leitete.

Das Cyan verbindet sich mit Schwefelwasserstoff in zwei Verhältnissen

zu Flaveanwasserstoff N_2C_4, H_2S_2
und Rubeanwasserstoff N_2C_4, H_4S_4.

Sieht man das Cyan C_2N als Nitril der Oxalsäure an, nämlich $\left.\begin{matrix}C_4O_4\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_4 - 8\,HO = \left.\begin{matrix}NC_2\\NC_2\end{matrix}\right\}$ so ist dieses Verhalten mit dem von Cahours beobachteten vorhergehendem identisch.

Das Schwefeln stickstoffhaltiger Körper durch Schwefelwasserstoff, besonders bei Gegenwart von freiem Alkali, hat einen sehr verschiedenen Erfolg und ist oftmals nicht mehr ein Schwefeln zu nennen.

Indig, Alloxan nehmen bloss Wasserstoff auf und geben Indigweiss, Alloxantin.

Die nitrirten Körper, die NO_4 enthalten (s. VII. Capitel) geben Sauerstoff ab, NO_4 verwandelt sich in NH_2 Amid, dabei wird die Verbindung basisch, jedenfalls verliert sie an ihrem negativen Charakter. In diesen beiden Fällen wird kein Schwefel gebunden.

In anderen Fällen wird der Schwefel gebunden, so, wie oben angegeben, bei der Bildung vom Thialdin, wobei ein Theil des Stickstoffs als Ammoniak (Schwefelammonium) austritt.

Oder es wird der ganze Stickstoff als Ammoniak ausgeschieden, indem ein neutraler schwefelhaltiger Körper entsteht; so verhält es sich bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Hydramide, z. B. Hydrobenzamid

Hydrobenzamid. Sulphobittermandelöl.

$$C_{42}H_{18}N_2 + 6\,HS = 3\,C_{14}H_6S_2 + 2\,NH_3.$$

c) Schwefeln auf nassem Wege durch Schwefelkohlenstoff. Schwefelkohlenstoff mit Wasser in Röhren eingeschmolzen, zersetzt sich damit in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. (SCHLAGDENHAUFFEN.)

Schwefelkohlenstoff. Kohlensäure.

$$\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_2S_2\end{matrix}\right\}S_4 + 4\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_4 + 4\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2.$$

Daher werden auf diesem Wege auch Metalloxyde, Lösungen von Metalloxydsalzen, von arseniger Säure, Arsensäure, in Schwefelverbindungen verwandelt.

Die nitrirten Körper gehen in Amide über, wobei sich Schwefel ausscheidet, so Nitrobenzin, Nitrobenzoesäure, gerade so wie wenn sie mit Schwefelwasserstoff (Schwefelammonium) behandelt werden.

Die Alkohole und Aether der Methylreihe werden auf solche Weise nicht in Schwefelverbindungen umgewandelt. (SCHLAGDENHAUFFEN, *Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. T. XXIV p. 401. Centralbl. 1856 S. 637.*)

Bringt man Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung mit Kali zusammen, so entsteht die Xanthogensäure

$$\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_4H_5,H\end{matrix}\right\}O_2S_2.$$

N. Schwefeln durch unterschweflige Säure.

Die unterschweflige Säure zerfällt bekanntlich, so wie sie aus einem ihrer Salze $S_2R_2O_4$ abgeschieden wird, in Schwefel und schweflige Säure.

HIMLY schlug die Anwendung der schwefligsauren Alkalien in der Analyse 1842 vor. Es fallen dadurch aus sauren Lösungen als Schwefelmetalle: Arsen, Antimon, Kupfer. Nicht gefällt werden Cadmium, Wismuth und die Metalle der Eisengruppe. Die mit Schwefelbasen lösliche Schwefelsalze erzeugenden Schwefelmetalle scheinen auch mit unterschwefligsauren Alkalien lösliche Verbindungen zu geben. (HIMLY, *Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. XLIII S. 233*).

Fügt man zu mit Salzsäure angesäuertem Wasser, worin Zink Wasserstoff entwickelt, tropfenweise unterschwefligsaures Natron, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Diese Flüssigkeit fällt Wismuth-Cadmium-Bleisalze. (VOHL, *Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. XCVI. S. 237.*)

III. SELENIREN.

A. Durch Erhitzen mit Selen, in Röhrchen, im Kugelrohre, in der Retorte, im Glasrohre, indem man Selendampf luftfrei über die Substanz bei geeigneter Temperatur hinstreichen lässt, verbinden sich die meisten Elemente direct mit Selen. Eigenthümliche Methoden existiren hier eben so wenig wie beim Tellur, es sind sämmtlich analoge Methoden vom Schwefeln.

Selen verbindet sich direct mit:

Sauerstoff beim Erhitzen zu seleniger Säure, schwieriger als Schwefel, indem ein Theil Selen unverbrannt sich verflüchtigt.

Fluor verbindet sich mit Selen, wenn man Fluorblei mit Selen zusammenschmilzt.

Schwefel, Tellur in allen Verhältnissen.

Chlor, Iod, Brom, beim Erwärmen in verschiedenen Verhältnissen.

Phosphor, Arsen, Antimon. Phosphor schmilzt mit Selen in allen Verhältnissen zusammen. Antimon und Arsen verbinden sich damit ebenfalls leicht, Antimon unter Erglühen, in mehreren Verhältnissen.

Das Selen verbindet sich nicht mit Kohle, Stickstoff.

Wasserstoff mit Selendampf über auf 400^0 erhitzten Bimstein getrieben, giebt Selenwasserstoff. (Corenwinder, *Annales de Chim. et de Phys. 3 Sér. T. XXXIV. p. 77. Centralbl. 1852. S. 240.*)

Die Metalle der Kaliumgruppe vereinigen sich mit Selen beim Erwärmen oder Erhitzen unter Feuererscheinung; die Metalle der Magnesium- und Calciumgruppe ebenso. Selen und Beryllium, Aluminium, Yttrium vereinigen sich unter starker Feuererscheinung (Wöhler). Gold schmilzt nicht mit Selen zusammen, Platinschwamm leicht (Berzelius), ebenso leicht Palladium, Quecksilber ohne Feuererscheinung; Blei, Zinn, geben Selenblei, Selenzinn. Selendampf über glühende Eisenfeile getrieben, giebt Einfach-Seleneisen. Wismuth giebt Dreifach-Selenwismuth $BiSe_3$ (Schneider).

B. Durch Selenwasserstoff, den man über erhitzte Oxyde treibt, werden die entsprechenden Selenverbindungen erhalten, wenn diese bei der angewandten Temperatur existiren können.

C. Seleniren durch Reduction selenig- oder selensaurer Salze. Glüht man selensauren Baryt in einem Strome Wasserstoff, so erhält man Selenbarium BaSe (Berzelius) Aus selenigsaurem Ceroxydul Selencer CeSe (Berzelius).

D. Seleniren auf nassem Wege durch Einleiten von Selenwasserstoff in die neutralen Lösungen von Salzen oder Zusatz von Selenammonium zu denselben. Aus Chlorcalciumlösung fällt Selenwasserstoff Selencalcium (Berzelius), aus Lösungen von Yttererde Selenyttrium (Berzelius). Selenammonium fällt aus neutralen Beryllerdesalzen Selenberyllium und aus Talkerdesalzen, Selenmagnesium (Berzelius).

Die meisten schweren Metalle werden aus den neutralen Lösungen ihrer Salze durch Selenwasserstoff als Selenmetalle gefällt. Die Niederschläge sind den Oxyden, die sie in Selenmetall umwandeln, entsprechend zusammengesetzt und es sind die den Sulphiden analogen in Selenwasserstoff-Selenalkalien löslich, entsprechend den Schwefelverbindungen.

Die Verbindungen organischer Radicale mit Selen sind ganz ähnlich den geschwefelten, durch Behandeln der Aethersäuren, der Aether zweibasischer Säuren und der Chlorverbindungen mit Selenkalium, Selenwasserstoff-Selenkalium erhalten. So das:

Selenäthyl.	Selenmercaptan.
Löwig.	Wöhler u. Siemens.
$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Se_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}Se_2$

IV. TELLURIREN.

Das Tellur verbindet sich direct mit Sauerstoff, Schwefel, Selen, Chlor, Iod, Brom, Arsen, Antimon und den Metallen. Die Verbindungen des Tellurs mit unorganischen wie organischen Radicalen sind ganz nach den zum Schwefeln dienenden Methoden erhalten worden.

Das Telluräthyl $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Te_2$ z. B. wurde 1840 von Wöhler durch Destilliren von trocknem Tellurnatrium mit trocknem schwefelweinsaurem Baryt dargestellt.

Es kann daher in dieser Beziehung auf Artikel Schwefeln verwiesen werden.

V. CHLORIREN.

A. Chloriren durch freies trocknes Chlor. Bei gewöhnlicher Temperatur schon entzünden sich viele Elemente in Chlor, die meisten verbinden sich damit bei erhöhten Temperaturen.

Der Sauerstoff verbindet sich nicht direct mit Chlor, ebenso nicht: die Kohle, das Fluor, der Stickstoff.

a) Schwefel, Selen, Tellur verbinden sich mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur und erwärmen oder erhitzen sich dabei mehr oder weniger. Die Producte sind Gemenge verschiedener Schweflungsstufen, deren Proportionen von der Dauer oder Menge des zugeleiteten Chlors abhängen.

b) Phosphor, Arsen, Antimon entzünden sich bei Berührung mit Chlor. Der Phosphor giebt erst flüssigen Dreifach-Phosphor $\left.\begin{matrix}P\\Cl_3\end{matrix}\right\}$, nachher bei mehr hinzugeleitetem Chlor $\left.\begin{matrix}PCl_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ Phosphorsuperchlorid.

Arsen verbrennt mit Flamme zu Dreifach-Chlorarsen.

Antimon mit Entzündung zu Fünffach-Chlorantimon.

Schwefelantimon mit Entzündung zu Chlorschwefel und Dreifach Chlorantimon.

c) Iod und Brom geben bei directer Behandlung, indem sie sich erhitzen, Gemenge von Verbindungen, die Chlor in verschiedenen Proportionen enthalten, je nach der Menge des hinzugebrachten Chlors.

d) Bor, Silicium verbrennen mit Entzündung zu Dreifach Chlorbor BCl_3 und Dreifach Chlorsilicium $SiCl_3$.

e) Wasserstoff nicht im Schatten, im Lichte mit Explosion zu Chlorwasserstoff. 1 Maass Cl und 1 Maass H geben 2 Maass Chlorwasserstoff.

Die Metalle werden in Chlor bei geeigneter Temperatur direct

in Chlormetalle von bestimmter Zusammensetzung verwandelt, Nur bei wenigen Edelmetallen, die bei der Temperatur, bei der die Verbindung statt hat, schon wieder Chlor abgeben, bekommt man nicht leicht proportionirte Verbindungen. So werden Platin und Gold allerdings von Chlor angegriffen, aber nicht vollständig in Chlormetall verwandelt, weil die Chlorverbindungen in höherer Temperatur zersetzt werden, indem sich Platinchlorür, endlich Platin und bei Chlorgold metallisches Gold ausscheidet, und Chlor entweicht.

Es geben beim Chloriren direct mit Chlor, sei es bei gewöhnlicher Temperatur oder Erhitzen und völliger Sättigung mit Chlor

Einfach-Chlormetalle $\left.\begin{matrix}R\\Cl\end{matrix}\right\}$: die Kaliumgruppe,
die Magnesiumgruppe,
die Calciumgruppe.

Ferner Cer, Yttrium, Beryllium, Zirconium, Uran, Mangan, Zink, Blei, Eisen ferner Quecksilber, Palladium als Schwefelpalladium angewandt, durch Wasserstoff reducirtes Iridium, Osmium giebt Einfach- und Zweifach-Chlorosmium.

Sesquichloride $\left.\begin{matrix}R_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$: Aluminium, Chrom, Eisen.

Zweifach Chlormetalle $\left.\begin{matrix}R\\Cl_4\end{matrix}\right\}$: das Tantal (auch Schwefeltantal), Titan, Niob, Wolfram, Zinn, Osmium.

Dreifach Chlormetalle $\left.\begin{matrix}R_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$: das Vanadium, Wismuth.

Einige Metalloxyde gehen im Chlorgase in Oxychlorid über. Molybdänoxyd MoO_2 verwandelt sich in Molybdänoxychlorid $MoCl_3$, 2 MoO_3 (Berzelius).

Die Schwefelmetalle, Selen-, Tellurmetalle, ferner die Cyanmetalle, die Phosphor-, Arsen-, Antimonmetalle geben den elektronegativen Körper als sehr flüchtige Chlorverbindungen ab und werden in Chlormetalle verwandelt. So erhält man Chlorrhodium, Chlorpalladium und die Chloride vieler gemeinen Metalle.

Die Schwefelverbindungen der Metalloide werden gleichfalls in Chlorschwefel und Chlorverbindungen des Metalloids verwandelt. Hervorzuheben ist in dieser Beziehung der Schwefelkohlenstoff. Während die Kohle sich mit Chlor bei keiner Temperatur direct verbinden lässt, erhält man, wenn Schwefelkohlenstoff mit Chlor zusammen durch ein glühendes Rohr getrieben wird, Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 (Kolbe, *Annal. d. Chem. 45. 41.*) Auch zusammengesetzte positive Radicale vereinigen sich direct mit Chlor. So das Kakodyl.

Ferner ebenso wie Schwefelmetalle, die Schwefel-, Selen-, Tellur-, Verbindungen mancher zusammengesetzten positiven Radicale, wie Schwefeläthyl, Selenäthyl etc.

Ganz besonders zeichnen sich die Radicale der Methylenreihe $C_{2n}H_{2n}$ in dieser Beziehung aus. So giebt das Aethylen, wenn es mit einem gleichen Volum Chlor in Berührung bleibt, das Oel des ölerzeugenden Gases,

das 1795 von den vier holländischen Chemikern Deimamm, Trostwyk, Bondt und Lauwernburgh entdeckt wurde. Ebenso verhalten sich höhere Glieder dieser Reihe. Dieses Verhalten kann dazu dienen, dergleichen Kohlenwasserstoffe quantitativ von anderen zu scheiden. Es verbindet sich ferner das Carbonyl C_2O_2 (Kohlenoxydgas) direct mit Chlor, wenn ein Gemenge der Gase dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. 1 Maass Chlorgas und 1 Maass Kohlenoxyd geben 1 Maass Chlorkohlenoxyd (Phosgengas). Ebenso verbinden sich gleiche Maasse schwefligsaures Gas SO_2 und Chlor zu einer Flüssigkeit von der Zusammensetzung SO_2, Cl.

Die bei Weitem grössere Anzahl der Verbindungen zusammengesetzter Radicale erleiden bei der Behandlung mit Chlor tiefere Veränderungen. Zunächst entstehen gechlorte Substitutionsproducte (s. Capitel IX, indem das Chlor ein Aeq. Wasserstoff nach dem andern als Salzsäure herausnimmt, und statt des Wasserstoffs in die Radicale selbst eintritt. Diejenigen organ. Radicale, welche eine hohe Anzahl von Kohlenstoffatomen gegen eine geringe Anzahl Wasserstoffatomen enthalten, z. B. Naphthalin geben beim Chloriren häufiger als andere Körper Chlorverbindungen, ohne dass Zerstörung wesentlich eintritt. So auch Körper aus der Phenylreihe. Sehr häufig erfolgen Zersetzungen in unbestimmbare Gemenge von Zersetzungsproducten, denen bei Gegenwart von Wasser Oxydationsproducte, entstanden durch Wasserzersetzung und Bildung von Salzsäure, beigemengt sind.

Merkwürdig ist das Verhalten des Chlors zu einigen Oxyden. Beim Erhitzen derselben in Chlor treibt letzteres den Sauerstoff aus, und verbindet sich mit dem Metalle zu Chlormetall. So verhalten sich die Oxyde

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}Sr\\Sr\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right\}O_2$$

Das Chloriren mit freiem Chlor erfordert meist, dass das Chlor zuvor durch Chlorcalciumröhren getrocknet werde. Am besten schaltet man zwischen dem Entwicklungsapparate und dem Chlorcalciumrohre noch eine Flasche mit conc. Schwefelsäure ein, durch die das Chlor hindurch geleitet wird, Es ist im Allgemeinen zu beachten, dass die meisten Chloride flüchtig sind, dass aber die Temperatur, bei der sie dampfförmig werden, eine sehr verschiedene ist. Ferner ist zu beachten, dass manche Metalle nicht in eine einzige Chlorverbindung verwandelt werden, sondern in zwei oder mehrere, so wie, dass bei der Temperatur, die man gerade anwenden muss, manche nur theilweise sich verflüchtigen. Endlich musst man die erzeugten Chlorverbindungen, wenn diese als solche benutz werden sollen, in heiss ausgetrockneten Ballons auffangen, weil mehrere Chlormetalle sofort Wasser anziehen und sich in Salzsäure und Oxyd umsetzen.

Man bedient sich des Chlorirens in trocknem Chlor mit Vortheil bei der Analyse von Schwefelmetallen, so bei der von Fahlerzen. Bei dergleichen Operationen gehen die oben erwähnten Chlorverbindungen, wie Chlorschwefel, Chlorselen, Chlortellur, Chlorantimon, Chlorphosphor, bei niederen Temperaturen über, von Eisen stets ein Theil als Eisenchlorür

über, Quecksilber geht als Quecksilberchlorid mit über. Man fängt diese flüchtigen Chloride in Wasser, wässrigen Lösungen von Weinsäure etc. behufs weiterer Scheidung auf. Im Rückstande behält man die schwerer zu verflüchtigenden Chloride oder Chlorüre oder Gemenge von beiden. Man vergleiche H. Rose, *Analyt. Chem. 1851. Bd. II. S. 467.*)

B. Chloriren von Oxyden durch freies trocknes Chlor unter Mitwirkung der Kohle als reducirenden Mittels. Diese Methode ist von Oerstedt 1826 erfunden und sehr wichtig geworden, weil sie die einzige ist, durch welche wir gewisse Oxyde in Chlormetalle verwandeln können. Sie hat zur Darstellung mehrerer Elemente geführt, indem man der Chlorverbindung das Chlor durch Kalium, oder Natrium entzog.

Oerstedt glühte zuerst einfacher Weise ein Gemenge von Kohlenpulver und dem Oxyde in Chlorgas.

Wöhler mischt die aus Lösungen gefällten Oxyde oder vielmehr Oxydhydrate, z. B. Thonerde-, Beryllerdehydrat, mit Kohlenpulver, Zucker, Oel zu einem Teige, den man in cylindrische Stengel formen kann, glüht diese Masse nach dem Trocknen im bedeckten Tiegel, und bringt sie noch heiss in das Porcellanrohr, durch welches vollkommen trocknes Chlor hindurchgeleitet wird. Als Vorlage dient ein heiss ausgetrockneter Glasballon mit einem Gasableitungsrohre versehen. Man erhitzt, sobald der ganze Apparat von Chlor angefüllt und alle Luft ausgetrieben ist, zum Glühen. Die Kohle wird zu Kohlensäure oder Kohlenoxyd, das Metall giebt mit dem Chlor Chlormetall, und da die meisten Chloride bei mehr oder weniger starker Glühhitze flüchtig sind, so werden diese durch den Gasstrom in den Ballon mit übergeführt.

Auf diesem Wege wurden erhalten aus

Kieselerde	: Chlorsilicium	$SiCl_3$	(Oerstedt).
Borsäure	: Chlorbor	$BoCl_3$	(Dumas).
Thonerde	: Chloralumimum	Al_2Cl_3	(Oerstedt).
Yttererde	: Chloryttrium	YCl	(Wöhler).
Titansäure	: Chlortitan	$TiCl_2$	(Dumas).
Talkerde	: Chlormagnesium	$MgCl$	(Bussy).
Chromsesquioxyd	: Chlorchrom	Cr_2Cl_3	(Wöhler).
Uranoxyden	: Chloruran	$UrCl$	(Peligot).
Beryllerde	: Chlorberyllium	$BeCl$	(Wöhler).
Niobsäure	: Chlorniob	$NbCl_2$	(H. Rose).
Tantalsäure	: Chlortantal	$TaCl_2$	(H. Rose).

(Wöhler stellte 1828 durch Reduction mittels Kalium das Aluminiummetall und Beryllium und Yttrium aus dem Chloride dar.)

C. Chloriren durch trocknen Chlorwasserstoff. Unter den Metalloiden ist es das Silicium und Bor, von denen durch Versuche nachgewiesen ist, dass sie den Chlorwasserstoff zersetzen, wenn sie darin geglüht werden. (Wöhler und Deville 1856 und 1857.)

Mehrere Metalle entziehen, zum Theil mit Entzündung, der trocknen Salzsäure, wenn sie darin erhitzt werden, das Chlor, und verwandeln sich

in Chlormetall, indem Wasserstoff frei wird. So verhalten sich Kalium, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ferner Natrium, beim Erhitzen Zink und Zinn; das Quecksilber beim Elektrisiren. Eisenspähne im Flintenlauf geglüht, zersetzen den Chlorwasserstoff, den man darüber hinleitet. Es bilden sich die ihren constantesten Oxyden entsprechenden Chloride

$$\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Zn\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Hg\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Sn\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Fe\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Von den Oxyden der Metalloide geben nur einige bemerkenswerthe Resultate. Trockne Iodsäure IO_5 mit trocknem Salzsäuregas zusammengebracht, giebt dreifach Chlorjod und freies Chlor:

$$IO_5 + 5\,HCl = ICl_3 + Cl_2 + 5\,HO.$$ SERULLAS.

Die Metalloxyde, auch Schwefelmetalle, werden bei vorsichtigem Erhitzen im Strome von Salzsäure in Chloride verwandelt, während Wasser, Schwefelwasserstoff entweicht.

D. Chloriren durch Erhitzen mit Salmiak und Kochen mit Salmiaklösung. Die meisten Metalloxyde, Cyanmetalle, gehen, wenn sie mit einem Ueberschusse von Salmiak wiederholt gemengt und erhitzt werden, in Chlormetall über.

Arsensaure, antimonsaure, zinnsaure Alkalien hinterlassen Chloralkalien, während Chlorarsen, Chlorantimon, Chlorzinn sich verflüchtigen. (H. ROSE, *Anwendung d. Salmiaks in der Analyse.* POGGEND, *Annal. Bd. LXXXIII S. 582. Centralbl. 1848. S. 262.*)

Schwefelsaure Alkalien werden dabei vollständig in Chlormetalle verwandelt, indem die Schwefelsäure als schwefelsaures und schwefligsaures Ammoniak ausgetrieben wird. Selbst der schwefelsaure Baryt wird theilweise zerlegt.

Kohlensaure Salze verhalten sich ebenso. Der selensaure Baryt hinterlässt dabei selenigsauren Baryt und Chlorbarium.

Beryllerde, Thonerde, Eisenoxyd verflüchtigen sich zum grossen oder grössten Theil, stets einen Theil als dicht gewordenes Oxyd hinterlassend.

Die Manganoxyde hinterlassen oxydoxydulhaltiges Chlorür. Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Wismuthoxyd hinterlassen regulinisches Metall.

Silberoxyd giebt theils Metall, theils Chlorsilber.

Bleioxyd verwandelt sich in Chlorblei, das zum Theil verflüchtigt wird.

Zinkoxyd verflüchtigt sich vollständig als Chlorzink.

Chromoxyd wird nicht verändert. Chromsaure Salze (Alkalien) werden in Chlormetalle und Chromoxyd verwandelt, so dass die löslichen Chlormetalle quantitativ vom unlöslichen Chromoxyd getrennt werden können.

Die Fluormetalle werden schwieriger zersetzt, Brommetalle unvollständig, Iodmetalle vollständig in Chlormetalle verwandelt.

Die salpetersauren Salze verwandeln sich leicht in Chlorverbindungen.

Die borsauren und kieselsauren Salze werden durch Glühen mit Salmiak nicht verändert.

Die phosphorsauren Salze nehmen Chlor auf, aber es wird nur eine geringe Menge Phosphor als Phosphorchlorid ausgetrieben.

Die Schwefelmetalle gehen in Chlormetalle oder auch Chlorschwefelmetalle dabei über.

Die Titansäure bleibt unverändert. Man kann daher titansaure Alkalien genau analysiren, indem man sie mit Salmiak wiederholt glüht, und das Alkali als Chlormetall durch Wasser auszieht. (H. Rose, *Ber. d. Akad. d. W. zu Berlin, Mai 1848. Centralbl. 1848. S. 261 u. 601.*)

Die wässrige Lösung von Salmiak verwandelt beim Kochen alle Basen von der Formel RO da in Chlormetalle, wo die Chlormetalle in Wasser löslich sind, indem Ammoniak ausgetrieben wird. Die Basen R_2O_3, mit den beiden Ausnahmen der Beryllerde (H. Rose) und des Uranoxyds (Knop und Arendt, *Centralbl. 1857. S. 163*), verwandeln sich auf solchem Wege nicht in Chlormetall.

Chloriren durch Glühen mit Chlorkalium oder Chlornatrium in Chlorgas. Zum Aufschliessen von Platinerzen, Platinrückständen geeignet. Man mischt das Pulver innig mit Chlornatrium, bringt es in ein Glasrohr, leitet einen Strom von Chlorgas hindurch, und glüht schwach. Es bildet sich auf diesem Wege z. B.

das Chloriridchlorkalium $KCl; IrCl_2$

aus fein vertheiltem Iridium und Chlorkalium. Chloriridium verliert bei starkem Glühen wie Platin das Chlor, Iridschwamm hinterlassend, daher erhält man beim Erhitzen vom Iridium für sich im Chlor nicht so leicht ein bestimmtes Chlorid.

E. Chloriren durch Destilliren mit flüchtigen Chloriden oder Glühen im Dampfe derselben. Die Chloride, welche bei Temperaturen sich verflüchtigen, die unter beginnender Rothgluth liegen, werden häufig zum Chloriren angewandt.

Chloride der Art sind: Quecksilberchlorid, Arsenchlorid, Antimonsuperchlorid, Chlorschwefel, Chlorphosphor.

a) Das Quecksilberchlorid giebt schon in Lösungen an elektropositive Metalle Chlor ab, indem es zu Chlorür oder Metall reducirt wird. Bei höherer Temperatur, bei Glühhitze wird es durch verschiedene Körper in gleicher Weise zerlegt. Schwefel-, Selen-, Tellurmetalle werden dabei in Chlormetalle verwandelt, während Chlorschwefel, Chlorselen etc. abdestilliren.

b) Das Halb-Chlorquecksilber (Hg_2Cl) erhitzt, giebt das Chlor an darüber geleiteten Phosphordampf ab (H. Davy). Bei der Destillation mit Schwefel erhält man Halbchlorschwefel S_2Cl (Berzelius). Dasselbe mit Antimon, Arsen, Wismuthpulver, ferner Zinkfeile, Zinnfeile, Blei, Eisen, Nickel, Kupfer destillirt, liefert Dreifach-Chlorantimon, Dreifach-Chlorarsen, Dreifach-Chlorwismuth, Einfach-Chlorzink, Einfach-Chlorzinn, Eisenchlorür und Chlorid, Nickelchlorür, Halbchlorkupfer.

Das Quecksilberchlorid wird dabei zu Chlorür oder Metall, das Chlorür zu Metall reducirt. Letzteres verbindet sich dann auch wohl mit einem der freigewordenen Körper.

c) Das Einfach- und Zweifach-Chlorzinn chlorirt ebenfalls. Bei der Destillation von 1 Th. Schwefel mit 9 Th. Einfach-Chlorzinn erhält man S_2Cl Halbchlorschwefel (Berzelius).

d) Chloriren durch Chlorschwefel: Einfach- und Halbchlorschwefel zersetzen sich mit wässriger schwefliger Säure und bilden Pentathionsäure. (Fordos u. Gelis, *Annal. de Phys. et de Chim. 3 Sér. T. XXII. p. 60. Centralbl. 1848. S. 361.*)

Der Halbchlorschwefel S_2Cl mit gröblich gepulvertem Arsen destillirt, liefert als Destillat reines Dreifach-Chlorarsen und Schwefelarsen als Rückstand. Ebenso verhalten sich Realgar, Auripigment (Wöhler).

Antimon und schwarzes Schwefelantimon liefern Dreifach- und Fünffach-Chlorantimon (Wöhler).

Zinnfeile mit Halbchlorschwefel destillirt, liefert Zinnchlorid $SnCl_2$. Auf Zink, Eisen, Nickel, Kupfer wirkt es nur langsam ein. (Wöhler, *Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. LXXIII. S. 374. Centralbl. 1850. S. 459.*)

Das Phosphorwasserstoffgas mit Halbchlorschwefel zusammengebracht, liefert Salzsäure und Chlorschwefelphosphor (H. Rose) = $PS_{10}Cl_2$.

Heintz hat zuerst das Verhalten des Chlorschwefels zu organischen Körpern studirt. Er behandelte nach Analogie der folgenden Methoden des Chlorirens mittels der Phosphorchloride wasserfreie Salze mit Chlorschwefel. Der Erfolg lässt sich, z. B. bei essigsaurem Natron ausdrücken, durch die Gleichung:

$$4. \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2 + 3 \left.\begin{matrix} Cl \\ S \end{matrix}\right\} = 3. \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\} + SO_3, NaO + S_2 + \\ + 2. \left(\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2, \right.$$

d. h. man erhält Essigsäureanhydrid, schwefelsaures Natron, Schwefel und Chlornatrium. Ein ähnliches Resultat erhielt Heintz bei Behandlung von benzoesaurem Natron.

Carius (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI. S. 291*) hat diese Versuche später wiederholt und jene Resultate im Wesentlichen bestätigt gefunden. Er hat weitere Beobachtungen über das Verhalten des Chlorschwefels S_2Cl auf Salze, Alkohole gemacht, aus denen hervorgeht, dass der Chlorschwefel zur Darstellung von neuen Körpern sich bei Weitem nicht so gut eignet, wie die Phosphorchloride. Die Reactionen des ersteren sind nicht so rein, wie die der letzteren.

Cahours erforschte zuerst 1846 die Natur des Phosphorsuperchlorids genauer, bestimmte seine Dampfdichte und untersuchte das Verhalten des Phosphorsuperchlorids zu mehreren organischen Körpern. An diese Untersuchungen knüpften sich wenige Jahre später von Gerhardt ausgeführte, deren Resultate zu den wichtigsten der neueren Chemie gezählt werden müssen.

e) Chloriren durch Fünffach Chlorphosphor PCl_5. Cahours studirte die Wirkung des Phosphorsuperchlorids auf Zimmtsäure, Cuminsäure, Anissäure, auf Bittermandelöl, Benzoesäure, und fand, dass

diese Körper in Chloride von Cinnamyl, Cumyl, Anisyl, Benzoyl etc. verwandelt werden. Chloressigsäure lieferte Chloraldehyd, die Oenanthylsäure ihr Chlorid, die Aldehyde tauschten ihre beiden Sauerstoffatome gegen Chlor aus, Bittermandelöl $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}$ ging in den

Chloraldehyd $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5Cl_2\\H\end{matrix}\right\}$ über.

Die Acetone und Alkohole gaben bei Behandlung mit Phosphorsuperchlorid den ganzen Sauerstoff ab und tauschten ein Aeq. Chlor gegen 1 Wasserstoff aus. Kartoffelfuselöl, Aethal, Weingeist lieferten Chloramyl, Chloräthal, Chloräthyl.

Weingeist. Chloräthyl.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ lieferte } \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$$

(Cahours, *Comptes rend. T. XXII. S. 846. Centralbl. 1846. S. 90 u. 892. T. XXV. p. 724. Centralbl. 1848. S. 75.*)

In einer späteren Abhandlung wies Cahours nach, dass die Wirkung des Phosphorsuperchlorids auf organische Substanzen allgemeiner darauf beruht, dass dieser Körper Cl_2 gegen O_2 der organ. Substanz austauscht.

Alkohol	$C_4H_6O_2 + PCl_5 = PCl_3O_2 + C_4H_5Cl + HCl.$
Bittermandelöl	$C_{14}H_6O_2 + PCl_5 = PCl_3O_2 + C_{14}H_6Cl_2.$
Benzoesäure	$C_{14}H_6O_4 + PCl_5 = PCl_3O_2 + C_{14}H_5ClO_2 + HCl.$
Anissäure	$C_{16}H_8O_6 + PCl_5 + PCl_3O_2 + C_{16}H_7ClO_4 + HCl.$
Zimmtsäure	$C_{18}H_8O_4$ wird übergeführt in $C_{18}H_7ClO_2$.

Auf bezoesaures Kali wirkte das Phosphorsuperchlorid wie auf Benzoesäure, die Nitroverbindungen wurden in derselben Weise chlorirt, so

Nitrobenzoesäure $C_{14}(H_5NO_4)O_4$ übergeführt in $C_{14}H_4ClNO_4O_2$,

Allgemein kann die Wirkung des Phosphorsuperchlorids auf Alkohole, Aldehyde, die flüchtigen Säuren mit O_4 und O_6 nach Cahours folgendermaassen ausgedrückt werden:

Alkohole	$C_mH_nO_2 + PCl_5 = PCl_3O_2 + HCl + C_mH_{n-1}Cl,$
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2 + PCl_5 = PCl_3O_2 + HCl + \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlor-amyl,
Aldehyde	$C_mH_nO_2 + PCl_5 = PCl_3O_2 + C_mH_nCl_2,$
Bittermandelöl	$C_{14}H_6O_2 + PCl_5 = PCl_3O_2 + C_{14}H_6Cl_2$ Chlorobenzol,
Säuren	$C_mH_nO_4 + PCl_5 = PCl_3O_2 + HCl + C_m(H_{n-1}Cl)O_2,$
Benzoesäure	$C_{14}H_6O_4 + PCl_5 = PCl_3O_2 + HCl + C_{14}(H_5Cl)O_2$ Benzoylchlorür,
Anissäure	$C_{16}H_8O_6 + PCl_5 = PCl_3O_2 + HCl + C_{16}(H_7Cl)O_4$ Anisylchlorür,
Amide	$C_mH_nNO_2 + PCl_5 = PCl_3O_2 + 2HCl + C_mH_{n-2}N$ Nitril,
Butyramid	$C_8H_9NO_2 + PCl_5 = PCl_3O_2 + 2HCl + C_8H_7N$ Butyronitril,
Benzamid	$C_{14}H_7NO_2 + PCl_5 = PCl_3O_2 + 2HCl + C_{14}H_5N$ Benzonitril.

(Cahours, *Comptes rend. T. XXV. p. 724. Centralbl. 1848. S. 75.*)

Henke hat kürzlich (*Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. CVI. S. 272*) gezeigt, dass bei der Destillation von Amiden mit Phosphorchlorid Verbindungen von Nitrilen mit Phosphorchlorür entstehen, die bei nachheriger Behandlung mit Wasser in phosphorige Säure und Nitril zerfallen. Die Reaction ist indessen meist nicht rein, in der Retorte bleibt ein kohliger Rückstand.

Acetamid und Phosphorchlorid wirken heftig auf einander ein. Es geht eine roth gefärbte Flüssigkeit über, die nach wiederholter Destillation bei 72⁰ siedet. Diese ist:

Acetonitril-Phosphorchlorür (Cyan-Methyl-Phosphorchlorür) $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\NC_2\end{matrix}\right\} + PCl_3$.

Ganz ähnlich liefert Butyramid eine bei 100⁰ siedende Flüssigkeit: Das Butyronitril-Phosphorchlorür (Cyanpropyl-Phosphorchlorür) $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\NC_2\end{matrix}\right\} + PCl_3$.

Die Wirkung des Phosphorchlorids PCl_5 auf organische Körper wird klar, wenn man sich an die vor Cahours' Arbeiten schon bekannte einfache Reaction erinnert, die es auf Wasser und Schwefelwasserstoff ausübt:

$$PCl_5 + H_2O_2 = PO_2Cl_3 + 2\,HCl \quad \text{Wurtz,}$$
$$PCl_5 + H_2S_2 = PS_2Cl_3 + 2\,HCl \quad \text{Serullas,}$$
$$PCl_5 + 5\,HO = PO_5 + 5\,HCl \quad \text{Davy.}$$

Bei Ausführung dieser Methode des Chlorirens erwärmt man die Substanz mit dem Phosphorsuperchloride, das man am besten in den den Gleichungen entsprechenden Verhältnissen in tubulirten Retorten mit der zu behandelnden Substanz zusammenbringt, lässt die Reaction sich vollenden und destillirt die flüchtigen Producte ab. Manche Körper erhitzen sich, sobald die Einwirkung statthat, von selbst weiter, und destilliren eine Zeit lang freiwillig über. Man trennt die Producte von dem entstehenden Phosphoroxychloride, das bei 110—112⁰ siedet, durch wiederholtes Destilliren.

Gerhardt und Chiozza haben 1852 das Verhalten der organischen Säuren zu dem Phosphorsuperchloride $\left.\begin{matrix}PCl_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ weiter untersucht und gefunden, dass sich hierbei die einbasischen Säuren von den zweibasischen wesentlich unterscheiden.

Die einbasischen Säuren nämlich gehen dabei stets unter Bildung von Phosphoroxychlorid (d. i. Phosphorylchlorid) $\left.\begin{matrix}PO_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ und Salzsäure in das entsprechende Chlorid über.

Die einbasische Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + PO_2Cl_3 + HCl.$

Die einbasische Benzoesäure $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + PCl_5 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + PO_2Cl_3 + HCl.$

Die zweibasischen Säuren dagegen verwandeln sich durch die Reaction von $\left.\begin{matrix}PCl_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ in Anhydride.

Die zweibasische Bernsteinsäure $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + PCl_5 = \left.C_8H_4O_4\right\}O_2 + $
$$+ PO_2Cl_3 + 2HCl.$$

Die Anhydride endlich bilden mit Phosphorsuperchlorid Chloride, so

$$\underset{\text{Bernsteinsäureanhydrid.}}{\left.C_8H_4O_4\right\}O_2} + PCl_5 = \underset{\text{Succinylchlorid.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_4O_4\\Cl_2\end{matrix}\right\}} + PCl_3O_2.$$

Gerhardt benutzte die aus den einbasischen Säuren nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellten Chloride der Radicale, um sie auf die Salze derselben Säuren einwirken zu lassen, und erhielt dadurch die wasserfreien einbasischen Säuren. Da nun das Phosphorsuperchlorid die zweibasischen Säuren direct in Anhydride verwandelt, so hat dies zur Darstellung der Anhydride beider Säureklassen geführt.

b) Chloriren durch Phosphorylchlorid (Phosphoroxychlorid) PO_2Cl_3. Diese Methode verdanken wir Gerhardt, sie ist schon eine der erfolgreichsten der ganzen Chemie geworden und hat zur Entdeckung gerade solcher Verbindungen geführt, deren Kenntniss für die Theorie von grösster Bedeutung ist.

Das Phosphoroxychlorid $\left.\begin{matrix}PO_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ erzeugt aus wasserfreien Salzen das Anhydrid oder Chlorid des Säureradicals je nach dem Verhältnisse, in dem es auf das trockne Salz der Säure einwirkt. Das Verfahren, das man hierbei anwendet, besteht einfacher Weise darin, dass man das trockne Salz organischer Säuren mit starken Basen, ihre Kali-, Natron-, Barytsalze etc. mit Phosphoroxychlorid behandelt. So erhält man (Chiozza, *Comptes rend. T. XXXVI. p. 655. Centralbl. 1853. S. 301*) die Anhydride

$$1)\ 6.\underset{\text{Essigs. Kali.}}{\left(\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2\right)} + PO_2Cl_3 = 3.\underset{\text{Essigs. Anhydrid.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2} + 3.\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + $$
$$+ \underset{\text{Phosphors. Kali.}}{\left.\begin{matrix}PO_2\\K_3\end{matrix}\right\}O_6}.$$

$$6.\underset{\text{Angelicas. Kali.}}{\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_7O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2\right)} + PO_2Cl_3 = 3.\underset{\text{Angelicasäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}C_{10}H_7O_2\\C_{10}H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2} + 3.\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + $$
$$+ \left.\begin{matrix}PO_2\\K_3\end{matrix}\right\}O_6.$$

$$2)\ 3.\underset{\text{Essigsaures Kali.}}{\left(\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2\right)} + PO_2Cl_3 = 3.\underset{\text{Acetylchlorür.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}PO_2\\K_3\end{matrix}\right\}O_6.$$

c) Chloriren durch Phosphorchlorür PCl_3. Das Phosphorchlorür erzeugt, indem es auf drei Aeq. des trocknen Salzes einwirkt, ein gechlortes Radical:

$$3. \left(\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2\Big) + PCl_3 = 3. \underset{\text{Acetylchlorür.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Phosphorigs.}}{PO_3} + \underset{\text{Kali.}}{3\,KO.}$$

Wirkt Phosphorchlorür PCl_3 auf die Hydrate der einbasischen Säuren, so verhält es sich dabei (Béchamp, *Comptes rend. T. XLII. p. 224. Centralbl. 1856. S. 236*) gerade wie zu Wasser, mit welchem es bekanntlich in Salzsäure und phosphorige Säure zerfällt. Die Monohydrate der Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure liefern auf solchem Wege

$$\underset{\text{Essigsäure.}}{2. \left(\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\Big)} + PCl_3 = 2. \underset{\text{Acetylchlorür.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}PO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Indem man in dieselbe Gleichung die Radicale $C_8H_7O_2$, $C_{10}H_9O_2$ und andere einbasische einsetzt, erhält man die Ausdrücke für die Darstellung des Butyryl-, Valerylchlorids und anderer Chloride.

Die metallhaltigen Radicale Zinkmethyl, Zinkäthyl, Zinkamyl in ein U-Rohr gebracht, das zuerst mit Kohlensäure gefüllt ist, um Entzündung bei der Reaction zu verhüten, erhitzen sich, wenn man den Dampf vom Phosphorchlorür hindurch leitet, und geben (Hofmann und Cahours, *Comptes rend. T. XLI. p. 831. Centralbl. 1855. S. 885*) phosphorhaltige Basen, wobei das Chlor vom Zink gebunden wird. Aehnlich liefern sie bei Behandlung mit Arsenchlorür, Antimonchlorür die Antimon-, Arsenbasen. S. Phosphoriren, Antimoniren, Arseniren.

G. Chloriren durch Salzsäure in wässriger Lösung. Die an und für sich das Wasser zersetzenden Metalle der Kalium-, Magnesium-, Calciumgruppe, ferner die Metalle der Eisengruppe zersetzen die Salzsäure in wässriger Lösung unter Entwicklung von Wasserstoff. Auch noch einige Metalle aus der Molybdän- und Bleigruppe, wie Cadmium, Zinn, lösen sich in Salzsäure und bilden Chlorüre (salzsaure Oxydule) von der Formel $\left.\begin{matrix}Cl\\M\end{matrix}\right\}$.

Die meisten Metalle der beiden letzten Gruppen, so Wolfram, Vanadium, Molybdän, Gold, Platin, Iridium, ferner Palladium, Rhodium, Ruthenium, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber, Osmium lösen sich bei abgehaltener Luft nicht in Salzsäure. Wismuth nur sehr schwierig.

Die Metalloide, darunter namentlich auch Antimon, Arsen, werden von Salzsäure nicht angegriffen.

Dagegen werden die Schwefelverbindungen von Metalloiden, so Schwefelantimon von conc. Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelöst, ebenso die feinvertheilten Schwefelverbindungen mancher an und für sich in Salzsäure unlöslicher Metalle.

Die Oxyde vom Chlor, Iod, Brom, Stickstoff bilden mit Salzsäure Wasser und machen Chlor frei. Die vom Antimon lösen sich zu entsprechendem Chlorid. Arsensäure wird zu arseniger Säure reducirt, diese löst sich unverändert in Salzsäure.

Die Oxyde der Alkalien, die Talkerde, die alkalischen Erden, lösen sich alle in Salzsäure, die Lösung enthält das Metall in Form von Chlorür MCl.

Unter den Oxyden der Aluminiumgruppe lösen sich Tantalsäure, Titansäure in dem Zustande, in dem Salzsäure sie aus der mit kohlens. Natron erhaltenen Schmelze ausscheidet, beim Kochen aber fallen diese Metallsäuren aus der Lösung wieder heraus. Niobsäure wird unter gleichen Umständen nur spurenweise gelöst; die übrigen lösen sich.

Die Oxyde der übrigen Gruppen lösen sich zu den ihnen entsprechenden Chloriden, oder salzsauren Oxyden. Silberoxyd wird in unlösliches Silberchlorid, Quecksilberoxydul in unlösliches Chlorür umgewandelt, das beim Kochen mit conc. Salzsäure in Metall und Quecksilberchlorid sich umsetzt.

Die geglühten Sesquioxyde R_2O_3 sind in Salzsäure schwer löslich bis unlöslich.

Auf die Oxydhydrate organischer Radicale, Alkohole, wirkt die Salzsäure meist der Art, dass sie einen Austausch der vorhandenen Radicale veranlasst. Dieses geschieht entweder so, dass ihr eigenes Molecul dabei nicht unverändert bleibt, indem das in ihr enthaltene Radical H selbst dabei ausgewechselt wird, wie bei der Bildung von Chlormethyl, Chloräthyl, Chloramyl:

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \underset{\text{Weingeist.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Chloräthyl.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \left(\begin{matrix}\text{Basse 1801 später}\\\text{Boullay, Thénard.}\end{matrix}\right)$$

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \underset{\text{Fuselöl.}}{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Chloramyl.}}{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\Cl\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ (Balard)};$$

oder dergestalt, dass die Salzsäure nur vermittelt und die in ihrem Molecule enthaltenen Radicale H und Cl in das Product nicht mit eintreten, wenigstens im Endproducte nicht mehr enthalten sind; in diesem letzten Falle, wo sie blos ätherificirend auftritt, gehört ihre Wirkung nicht mehr unter die Rubrik Chloriren. Indessen ist dieselbe so weit bemerkenswerth, dass wir hierbei auf das Capitel der zusammengesetzten Aether verweisen.

Endlich ist hier noch die Wirkung vom Chlorphosphor, Chlorschwefel, Chloraluminium, Zweifach Chlorvanadium, Dreifach-, Fünffach Chlorantimon, Chlorwismuth, Chlorzink, Zweifach-Chlorzinn, Anderthalbchloreisen, Einfach- und Zweifach-Chlorplatin anzuführen, insofern alle diese Chloride den Weingeist besonders unter Mitwirkung von Sonnenlicht in Chloräthyl umwandeln. Diese Chloride haben die Neigung mit Wasser Salzsäure und Oxyd zu bilden. Die Wirkung, die sie ausüben, ist daher wohl derselben Natur, wie die der conc. Salzsäure allein.

H. Chloriren durch Behandeln von Chlormetallen mit den sauren Aethern (Aethersäuren) zweibasischer Säuren und den zweibasischen Säuren selbst. Dieses Verfahren entspricht ganz der Schweflungsmethode (S. 58).

Man erhält darnach z. B. das Chlormethyl C_2H_3Cl, indem man Kochsalz, mit Holzgeist und Schwefelsäure oder Kochsalz und Methylschwefelsäure mit einander destillirt:

Schwefelsäure. Holzgeist. Chlormethyl.

$$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ HH \end{matrix}\right\} O_4 + 2.\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ Na_2 \end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Methylschwefelsäure. Chlormethyl. Schwefels. Natron.

$$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ C_2H_3,H \end{matrix}\right\} O_4 + 2.\left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ Na_2 \end{matrix}\right\} O_4 \quad \left(\begin{matrix} \text{Dumas und} \\ \text{Peligot 1835.} \end{matrix}\right)$$

I. Chloriren durch Königswasser. Das Königswasser ist ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure. Man hielt es lange Zeit mit einer concentrirten Chlorlösung, oder nach und nach immer neue Mengen Chlor entwickelnden Flüssigkeit für identisch. E. Davy wies nach, dass in dem Dampfe, den das Königswasser beim Erwärmen entwickelt, eine Verbindung von einem Oxyde des Stickstoffs mit Chlor enthalten sei, er hielt sie für NO_2Cl. Baudrimont hielt diese Verbindung für NO_3,Cl_2.

Im Jahre 1848 (s. *Annal. de Chim. et de Phys. 3 Sér. T. XXIII. p. 203. Centralbl. 1848. S. 513*) zeigte Gay-Lussac, dass darin zwei Säuren, nämlich die Chloruntersalpetersäure NO_2Cl_2, und chlorsalpetrige Säure NO_2Cl enthalten sind, leicht zersetzbare Körper, die das Chlor aus diesen Verbindungen an brennbare Körper abgeben.

Das Königswasser greift mit wenigen Ausnahmen alle Metalle, Schwefelmetalle, Selen-, Tellurmetalle, Arsen, Antimon, Phosphormetalle an, verwandelt dabei die Metalloide in Säuren der höchsten Oxydationsstufen und das Metall in das höchste basische Chlorid, das bei der Temperatur, die man anwendet, existiren kann. Die Metalle der Aluminiumgruppe und Eisengruppe, welche Sesquioxyde haben, werden mit Ausnahme vom Mangan, Nickel, Kobalt in Sesquichloride verwandelt. Titan, manche Tantal-, Niobverbindungen, Wolfram, Molybdän, und die Schwefelverbindungen dieser Metalle werden zu Säuren oxydirt, Vanadinverbindungen zu blauen Oxydlösungen. Das Königswasser löst Gold und die meisten Metalle des Platinerzes.

Unlöslich in Königswasser sind Tantal, das kupferrothe Stickstoffcyantitan, Osmiumiridium, Legirungen von 30 Th. Rhodium und 70 Th. Platin (Chapuis, *Comptes rend. T. XLIV. p. 1101. Centralbl. 1857. S. 435*) sowie auch das dichte (nicht sehr fein vertheilte oder mit andern Metallen legirte) Iridium, Ruthenium und Rhodium und die Oxyde vom Iridium und Rhodium, die durch Oxydation der Metalle beim Glühen mit kohlens. Natron sich bilden.

Wegen der ausserordentlich starken Einwirkung, die das Königswasser ausübt, findet es häufig Anwendung in der Analyse als Aufschliessungsmittel, wenn Wasser, Salzsäure, Salpetersäure den Dienst versagen, um eine zu untersuchende Substanz zu lösen. Unbekannte Substanzen charakterisiren sich folglich bis zu einem gewissen Grade durch ihr Verhalten zu diesen Lösungsmitteln.

Die meisten Verbindungen von Elementen werden vom Königswasser gelöst; ausser den oben angeführten wenigen Elementen und Legirungen, die davon nicht angegriffen werden, verhält sich eine grössere Anzahl von Verbindungen indifferent gegen Königswasser, von denen man den Grund dieser Indifferenz leicht einsieht und somit die Körper

selbst erkennt. Namentlich die natürlichen Sesquioxyde und die durch Glühen etc. in den dichten Zustand übergegangenen Oxyde und diejenigen, welche an und für sich zu Chlor nur schwache Affinität zeigen, wie Titansäure, Tantalsäure, Niobsäure, Wolframsäure, ferner die Salze feuerfester Säuren, ganz besonders die Silicate sind es meistens, die vom Königswasser als unlösliche Rückstände hinterlassen werden.

Von Verbindungen der organ. Radicale werden die Alkohole der Methylreihe und Protylreihe durch Königswasser meist zerstört, indem sich Salpetersäureäther, salpetriger Aether, Chloräther, Kohlensäure und Wasser bilden. Die Aether werden ebenfalls meist zerstört.

Es widerstehen der Einwirkung des Königswassers einigermaassen die Körper aus der Phenyl-, Chinon-, Naphthalin-, Salicin-, Indigo-, Anilingruppe, so dass hier wenigstens häufiger bestimmte gechlorte Producte erhalten werden.

Am meisten widerstehen unter den organischen Substanzen die Fette, Wachsarten, Harze.

Die Proteinsubstanzen werden durch Königswasser zuerst gechlort, dann zerstört und scheinen dabei einige bestimmte flüchtige gechlorte Körper zu liefern, so das Chlorazol (Mühlhauser, *Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. XC*, *S. 177* und *Bd. CI. S. 171. Centralbl. 1854. S. 761* und *1857.* S. *325*).

K. Chloriren durch chlorsaures Kali unter Mitwirkung von Salpetersäure oder Salzsäure. Man bringt die Substanz mit Salzsäure oder Salpetersäure zum Sieden und trägt in kleinen Mengen chlorsaures Kali ein.

Diese Methode ist in den meisten Fällen keine Chlorirmethode mehr, sondern eine Zerstörungsmethode, häufiger auch Oxydationsmethode; sie dient, um Schwefel, Selen, Tellur in Verbindungen zu Säuren zu oxydiren, und wird namentlich angewendet, um organische Materien vollkommener, als es ohne Einäscherung sonst möglich ist, zu zerstören, und deren Schwefelgehalt, Phosphorgehalt zu bestimmen.

Aus solchen Flüssigkeiten aber wird durch Zusatz von einem Barytsalze die Schwefelsäure nie ganz vollständig gefällt, sie behalten, besonders wenn die organische Substanz nicht vollkommen zerstört wurde, leicht schwefelsauren Baryt in nicht unbedeutenden Mengen in Lösung.

VI. BROMIREN.

A. Das Brom verbindet sich mit den meisten Elementen direct, ebenso wie Chlor.

Sauerstoff verbindet sich nicht unmittelbar mit Brom.

Schwefel, Selen, Tellur nehmen je nach den Verhältnissen, in welchen man sie mit dem Brom zusammenbringt, verschiedene Proportionen von Brom auf. Die Verbindungen gehen lebhaft vor sich, z. B. beim Erwärmen der Substanz in der Retorte, durch die man Bromdampf hindurchleitet.

Iod und Chlor verbinden sich in verschiedenen Proportionen mit Brom. IBr_5 entsteht, wenn Iod mit überschüssigem Brom zusammengebracht wird.

Phosphor, Arsen, Antimon vereinigen sich gleichfalls direct mit Brom.

Phosphor giebt die beiden, dem Chlorphosphor entsprechenden Verbindungen $\left.\begin{matrix}P\\Br_3\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}PBr_2\\Br_3\end{matrix}\right\}$.

Ebenso Arsen $\left.\begin{matrix}As\\Br_3\end{matrix}\right\}$, Antimon $\left.\begin{matrix}Sb\\Br_3\end{matrix}\right\}$ durch directe Vereinigung.

Kohlenstoff, Stickstoff verbinden sich nicht direct mit Brom.

Freier Wasserstoff kann durch Vermittlung poröser Substanzen, wie Bimstein, bei höherer Temperatur mit Brom verbunden werden (Corenwinder). Auch durch Glühhitze allein (Balard).

Die Alkalimetalle, ebenso die Metalle der Magnesium- und Calciumgruppe verbrennen in Bromdampf theils ohne Weiteres, theils wenn sie darin erhitzt werden, mit Feuererscheinung zu Einfach- oder Zweifach-Brommetall. So erhält man:

					Wöhler.	Berthemot.		Berthemot.
$\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Na\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Ca\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Ba\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Mg\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Be\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Fe\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Co\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Ni\\Br\end{matrix}\right\}$

	Berzelius.	Berthemot.		Balard.
$\left.\begin{matrix}Mn\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cu_2\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Zn\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cd\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Sn\\Br_2\end{matrix}\right\}$.

Auch einige Oxyde gehen beim Erhitzen in Bromdampf in Brommetalle über, indem sie Sauerstoff abgeben, so das Kali

$$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \begin{matrix}Br\\Br\end{matrix} = 2\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\} + O_2 \text{ (Balard).}$$

Ganz ähnlich verhalten sich auch viele organische Körper und zwar sowohl aus der Klasse der Alkohole, als der der Aether und Säuren. Viele derselben nehmen Brom auf, wenn man sie damit gemengt dem Sonnenlichte oder in Glasröhren eingeschmolzen höheren Temperaturen aussetzt. So liefert z. B. Essigsäure bei solcher Behandlung Bromessigsäure $C_4H_3BrO_4$ und Bibromessigsäure $C_4H_2Br_2O_4$ (Perkin und Duppa, *Quarterly Journ. Vol. X. p. 22*).

B. Bromiren durch Bromwasserstoff. Mehrere Metalle entziehen, wenn sie in trocknem Bromwasserstoff erhitzt werden, demselben das Brom, machen den Wasserstoff frei und verwandeln sich in Brommetall. So verhalten sich Kalium, Zinn (Balard).

Die meisten Brommetalle sind aber durch Zusammenbringen der Oxyde mit Bromwasserstoff erhalten.

C. Bromiren durch Glühen von Oxyden in Bromdampf bei Mitwirkung reducirender Mittel. Die Bromide der Erdmetalle erhält man analog dem Oerstedt'schen Chlorirverfahren, indem man Bromdampf durch Glas- oder Porcellanröhren treibt, in denen das Oxyd innig mit Kohle gemengt mehr oder weniger heftig geglüht wird. So z. B. Bromaluminium (Löwig).

Für analytische Zwecke eignet sich die Anwendung des Broms bald weniger gut, bald besser als die des Chlors.

Einen Vorzug bietet das Brom durch sein so hohes Atomgewicht. Es kann daher mit grossem Nutzen angewandt werden, um in Fällen, wo man mit Körpern zu thun hat, die keine bestimmten sauren oder basischen Eigenschaften haben, Substitutionsproducte oder gut beschaffene Verbindungen zu bekommen, aus deren Bromgehalt man einen Schluss auf das Aequivalent ziehen kann.

Einen entschiedenen Vorzug hat das Bromiren vor dem Chloriren z. B. bei der Prüfung von Kohlenwasserstoffen auf die Gegenwart der Radicale der Methylenreihe $C_{2n}H_{2n}$. Balard zeigte zuerst beim ölbildenden Gase, dass dieses wie durch Chlor so auch durch Brom condensirt wird. Reynolds und später Hofmann und Cahours haben häufiger das Brom zur Condensation jener Kohlenwasserstoffe angewandt, und es zur Bestimmung der in Gasgemengen davon enthaltenen Mengen benutzt.

Da das Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Bromdampf entwickelt, so ist es leicht, Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit Bromdampf zu mischen, wodurch die Kohlenwasserstoffe der Methylenreihe in Bromverbindungen verwandelt werden, die sich meist ohne weitere Beihülfe von Licht oder Wärme zu öligen Flüssigkeiten, die dem Oele des ölbildenden Gases entsprechen, verdichten, so dass man sie quantitativ von anderen Kohlenwasserstoffen scheiden kann.

Die Bromverbindungen organ. Radicale eignen sich in sehr vielen Fällen viel besser zur Herstellung von Substitutionsproducten als die Chlorverbindungen.

Wie man sieht, sind alle diese Verfahren solche, die sich aus der Analogie des Broms mit dem Chlor ohne Weiteres ergeben. Dasselbe gilt auch von den nächstfolgenden Verfahrungsarten.

D. Anwendung des Broms mit Phosphor zusammen zur Erzeugung bromirter Alkoholradicale. Brom und Phosphor unter Wasser zusammengebracht liefern Bromwasserstoff und Phosphorsäure (Balard). Ganz ähnlich wie hier das Wasser lassen sich die Alkohole allgemein in die Bromide ihrer Radicale umsetzen, wenn man sie mit Brom und Phosphor zu gleicher Zeit erwärmt. (Serullas 1827.)

Man bringt den Alkohol in eine tubulirte Retorte, fügt in kleinen Mengen nach und nach Brom und kleine Stücken Phosphor dazu und destillirt schliesslich. So erhielt Serullas aus 40 Th. Weingeist von 38⁰ Bm. 1 Th. Phosphor und 8 Th. Brom, das Bromäthyl C_4H_5Br.

Die Wirkung beruht offenbar in erster Phase auf der Bildung von Bromphosphor PBr_3 und in zweiter Phase auf der Reaction, welche Bromphosphor auf Wasser und Körper von ähnlicher Constitution ausübt.

Bromphosphor und Wasser würden geben:

$$2.\left.\begin{matrix}P\\Br_3\end{matrix}\right\} + 3.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = 6.\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\} + 2\,PO_3 \text{ (Balard).}$$

Ebenso erhält man aus Weingeist: Bromäthyl und phosphorige Säure

Bromäthyl.

$$2.\left.\begin{matrix}P\\Br_3\end{matrix}\right\} + 3.\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 = 3.\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Br\end{matrix}\right\} + 3.\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\} + 2\,PO_3 \text{ (Serullas).}$$

Aus Butylalkohol erhielt Wurtz (1854) auf demselben Wege Brombutyl, Cahours aus Amylalkohol (Fuselöl) Bromamyl.

Brombutyl.

$$2.\left.\begin{matrix}P\\Br_3\end{matrix}\right\} + 3.\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}O_2 = 3.\left.\begin{matrix}C_8H_9\\Br\end{matrix}\right\} + 3.\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\} + 2\,PO_3 \text{ (Wurtz).}$$

Bromamyl.

$$2.\left.\begin{matrix}P\\Br_3\end{matrix}\right\} + 3.\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2 = 3.\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\Br\end{matrix}\right\} + 3.\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\} + 2\,PO_3 \text{ (Cahours).}$$

Bei Anwendung dieser Methode bromirt man im Grunde durch das niedere Phosphorbromid PBr_3.

E. Bromiren durch Phosphorsuperbromid PBr_5. Bis jetzt hat man das Phosphorsuperbromid seltener zur Herstellung von gebromten organischen Radicalen angewandt, weil man bei Substitutionsversuchen sich meist der gechlorten Radicale bediente, und somit der gebromten seltener bedurfte.

Indessen sind die gebromten Radicale bei dergleichen Arbeiten unter Umständen den gechlorten weit vorzuziehen, und somit dürften dieselben in Zukunft auch weitere Anwendung finden. Die Reactionen der Phosphorbromide auf andere Körper sind übrigens denen der Phosphorchloride ganz analog.

Bei der Ausführung der Operation bringt man die zu bromirende Substanz, z. B. Aldehyd, mit dem Bromphosphor zusammen. Meistens muss man dabei stark abkühlen. Es entsteht zunächst ein gebromter Körper und das Phosphoroxybromid PO_2Br_3, man trennt letzteres durch Destillation von dem gebromten Körper. Wo die Trennung auf diesem Wege nicht bewerkstelligt werden kann, was der Fall ist, wenn der gebromte Körper bei Erhöhung der Temperatur sich zersetzt, oder fast denselben Siedepunkt hat wie Phosphoroxybromid, versucht man letzteres zu zersetzen, indem man Eisstücken in das Product der Reaction von Bromphosphor auf dergleichen organische Körper wirft, wodurch einerseits die Temperaturerhöhung verhindert wird, andererseits die Zersetzung des Phosphoroxybromids nur langsam, in dem Maasse als das Eis schmilzt, vor sich gehen kann; man hat dann nach vollendeter Zersetzung des Phosphoroxybromids Bromwasserstoff und phosphorige Säure statt des ersteren von dem erzeugten Producte zu trennen. So erhielt Wurtz (*Comptes rend. T. XLVII. p. 418*) aus Aldehyd das Aldehydenbromid

Aldehyd. Aldehydenbromid.

$$C_4H_4O_2 + PBr_5 = PO_2Br_3 + C_4H_4Br_2$$

einen mit Bromelayl isomeren Körper.

F. Bromiren durch Behandeln der Iodverbindungen von Radicalen mit Brom. Berthelot erhielt 1856 durch Behandeln von Iodpropylen (Iodallyl) C_6H_5I mit Brom das Tribromid $C_6H_5Br_3$. Diese Tribromide der Kohlenwasserstoffe erhielten später eine besondere

Wichtigkeit, als WURTZ (1857) aus dem Tribromide $C_6H_5Br_3$ das Glycerin künstlich herstellte. (S. dreiatomige Alkohole.)

G. Bromiren nach quantitativ bestimmbaren Verhältnissen. Die folgende Methode kann dazu dienen, organische wie unorganische Substanzen, welche bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur oder im Sonnenlichte bestimmte Mengen Brom aufnehmen, in Bromverbindungen von sogleich bekanntem Bromgehalte zu verwandeln. Die dabei zu erfüllenden Bedingungen sind folgende:

Zuerst stellt man sich 4 Flüssigkeiten her und zwar

1. eine Bromwasserstoffsäure von ungefähr bekanntem Bromgehalte,
2. eine titrirte Lösung von bromsaurem Kali,
3. eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron,
4. die zehnfache Verdünnung der letzteren.

Man erhält diese Flüssigkeiten folgendermaassen:

1. Bereitung der Bromwasserstoffsäure. Man bringt auf einen flachen Teller circa 25 Gramm Brom und übergiesst es mit einer dünnen Schicht Wasser. Man fügt nach und nach kleine Mengen von granulirtem Phosphor dazu, bis das ganze Brom verschwunden, und eine fast farblose Lösung von Bromwasserstoff entstanden ist. Man erleidet durch die kleinen Explosionen, welche auch hierbei eintreten, aber ganz gefahrlos gemacht sind, Verlust an Brom.

Nun benutzt man die Eigenschaft des Broms, in Bromwasserstoff sich zu lösen. Man decantirt die Flüssigkeit in eine verschliessbare Flasche mit der Vorsicht, dass kein einziges Stück Phosphor mit hineinfällt, und schüttelt dieselbe mit einer neu hinzugefügten Menge Brom, die sich sofort auflöst. Man lässt eine Zeit absetzen und decantirt die braune Lösung in eine zweite Flasche, wirft in diese ein einziges compactes Stück Phosphor, schüttelt damit, bis die Flüssigkeit farblos geworden, decantirt zurück in die erste Flasche, schüttelt wieder mit Brom, bis sie dunkelbraun ist, decantirt dann in die zweite Flasche, entfärbt sie darin von Neuem durch Schütteln mit dem darin befindlichen Phosphorstücke und fährt so fort, bis man jede beliebige Menge Brom in Bromwasserstoff umgewandelt hat.

Diese phosphorsäurehaltige Bromwasserstoffsäure versetzt man nun noch mit einer Quantität wenig verdünnter Schwefelsäure, wirft etwas Phosphor hinein und filtrirt einige Zeit später, wodurch man eine ganz farblose Lösung erhält.

2. Bereitung der Lösung vom bromsauren Kali. Man löst 1 Gramm reines bromsaures Kali, das man zuvor geprüft hat, in Wasser zu genau 100 Cub.-Centim. Flüssigkeit, und füllt damit die in 100 Grade getheilte Bürette. Jeder Grad enthält also 1 Centigramm bromsaures Kali.

Mischt man nun z. B. 1 Cub.-Centim. dieser letzteren Lösung mit jedem beliebigen Ueberschusse von der Lösung 1., so werden für jedes Aeq. Brom des bromsauren Kalis 6 Aeq. Brom frei, da die beigemengte Phosphorsäure und hinzugefügte Schwefelsäure die Bromsäure aus dem bromsauren Kali austreibt, und diese mit Bromwasserstoff in Wasser und freies Brom sich zerlegt:

Broms. Kali. Schwefelsäure. schwefels. Kali. Bromsäure.

$$A.\quad 2.\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}O_6 + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\HH\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\KK\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}O_6$$

Die Bromsäure zerfällt nun, wenn sie mit Bromwasserstoff zusammentrifft, in Brom und Wasser.

$$B.\quad \left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}O_6 + 5.\left.\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}\right\} = 3.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 6\ Br.$$

3. Man bereitet ferner eine sehr verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Natron, die so beschaffen ist, dass, wenn eine zweite gleichfalls in 100^0 getheilte Bürette damit gefüllt wird, auch gerade ein Grad erforderlich ist, um das Brom, das aus einem Grade der Lösung vom bromsauren Kali bei vorstehendem Verfahren frei wird, wieder in Bromwasserstoff zu verwandeln.

Bei der intensiv gelben Färbung, mit der das Brom in Wasser sich löst, bemerkt man die geringste Menge freien Broms, so wie das Verschwinden desselben auf Zusatz des unterschwefligsauren Natrons vollkommen sicher.

4. Endlich füllt man eine dritte Bürette mit der 10fach verdünnten vorigen Lösung. Ein Grad Flüssigkeit aus dieser Burette bringt folglich das Brom von $^1/_{10}$ Grad der Bürette mit bromsaurem Kali zum Verschwinden, und es zeigt daher jeder Grad derselben 1 Milligramm bromsaures Kali an.

Das Aeq. Brom = 80 gesetzt, zeigt die Bürette mit
der Flüssigkeit 2 und 3. 0,01 Grm. bromsaures Kali
der Flüssigkeit 4. 0,001 Grm. bromsaures Kali an.

Zur Ausführung der Operation bedarf man nur sehr einfacher Apparate. Von kleinen gewöhnlichen Glaskolben, von ungefähr 80—100 Cub. Centim. Inhalt wird dicht über der Kugel der Hals abgesprengt, und der Rand accurat abgeschliffen. Man lässt nun vom Mechanicus einen Messingring dicht unter die Mündung des Halses mittels Siegellack fest aufkitten, so dass das Glas $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Linie hoch über der Messingfassung heraussteht. Auf dem Rücken der letzteren ist ein Schraubengang eingeschnitten, auf welchen sich eine kurze Messingkappe, innen mit Schraubenmutter versehen, aufschrauben lässt, die als Deckel für den Kolben dient. Auf den inneren Boden dieser Kappe legt man eine dünne Lederscheibe, darauf 2 bis 3fache Bleifolie. Schraubt man die Kappe auf, so drückt sich die wenig aus der Messingfassung hervorragende Mündung des Glaskolbens in die Bleifolie ein und schliesst den Kolben vollkommen luft- und dampfdicht.

Beim Bromiren bringt man nun die Substanz in die so vorgerichteten gewogenen Kölbchen. Bisweilen ist es bequemer, die Substanz auf kleinen Glasscherben abzuwägen, die man in die Kolben wirft. Man übergiesst mit wenig Wasser, wenn die Bromwasserstofflösung sehr concentrirt ist, oder besser, verdünnt diese von vorn herein zweckmässig und fügt sie im Ueberschusse zu der zu bromirenden Substanz.

Hierauf fügt man aus der Bürette von der Normallösung 2. der Lösung von bromsaurem Kali hinzu, schraubt den Deckel auf, bewegt die

Flüssigkeit, erwärmt, fügt, falls dieselbe farblos wird, neue Mengen der Lösung vom bromsauren Kali hinzu und arbeitet anfangs im Schatten. Sobald nun nach gehöriger Einwirkung die Flüssigkeit citronengelb bleibt, öffnet man den Deckel, und fügt zunächst von der Normallösung des unterschwefligsauren Natrons bis fast zum Verschwinden der gelben Färbung hinzu, endlich von der 10fach verdünnten Lösung desselben Salzes, bis die Flüssigkeit gerade farblos wird.

Da die Lösung vom unterschwefligsauren Natron No. 3 gerade einem Grade, die Lösung No. 4 einem Zehntel-Grade der Bürette vom bromsauren Kali entspricht, so zieht man die hier abgelesenen ganzen und Zehntel-Grade von denen ab, die man aus der Bürette mit bromsaurem Kali verbraucht hat, der Rest drückt die Menge Brom aus, die von der Substanz absorbirt ist, wenn man diesen Rest mit 0,0287 multiplicirt.

Häufig sind bromirte Körper in Wasser unlöslich, man kann dann die wässrige Flüssigkeit abgiessen und die Kolben, indem man sie geöffnet in ein Luftbad mit Chlorcalcium bringt, austrocknen, und die gebromte Substanz noch direct wägen. Stimmt diese Wägung mit der durch das Titriren vorher schon angezeigten Brommenge überein, so ist das Brom ohne Elimination von Wasserstoff in die Verbindung eingetreten. Giebt die Bürette das Doppelte von dem Gewichte, das man jetzt findet, an, so ist ein Aeq. Brom eingetreten, aber auch H als Bromwasserstoff eliminirt, in diesem letzteren Falle ist also ein Substitutionsproduct entstanden.

Ich habe dieses Verfahren angewandt, um die Bromverbindungen von flüchtigen Oelen, Fetten und dergleichen zu erhalten, und wo möglich deren Aequivalente dadurch zu bestimmen. Es stellte sich bei der Prüfung von mehreren Fetten heraus, dass sie ganz constante Mengen Brom aufnehmen, ebenso bei mehreren flüchtigen Oelen. Jedes reine Kümmelöl z. B. erforderte genau $80,1^0$ der Lösung vom bromsauren Kali.

Die einzige Vorsichtsmaassregel, die etwa zu erwähnen wäre, ist hierbei die, Sorge dafür zu tragen, dass die Bromwasserstoffsäure stets etwas überschüssig bei der Reaction bleibt, damit aus zu grosser Verdünnung des Broms oder unbemerktem Mangel der zu seiner Entwicklung erforderlichen Bedingungen nicht Irrthümer entstehen. Zu dem Ende titrirt man die Lösung derselben einmal ganz roh, indem man zu einer abgemessenen Menge aus der mit bromsaurem Kali gefüllten Bürette hinzufügt, die entstandene Bromlösung durch einen grossen Ueberschuss von Terpentinöl entfärbend, bis ein Tropfen derselben, wo er hinfällt, die Flüssigkeit nicht mehr gelb macht.

Kennt man somit die Menge der Bromwasserstoffsäure, die zur Zersetzung von 1 Grad der Lösung vom bromsauren Kali erforderlich ist, so macht es sich nachher beim Gebrauche von selbst bemerklich, wenn Mangel an Bromwasserstoff eintreten könnte. Man fügt dann eine neue Menge derselben hinzu und titrirt weiter.

Diese Methode eignet sich wegen des hohen Preises des bromsauren Kali's nicht, um, behufs ausführlicher Untersuchungen von Körpern, grössere Mengen von Substanzen zu bromiren. Man kann aber dazu die

Lösung von Brom in jener rohen phosphorsäurehaltigen Bromwasserstoffsäure benutzen.

Die dunkelbraune Lösung von Brom in dieser Bromwasserstoffsäure wird durch viele flüchtige Oele, Fette und andere organische Substanzen schnell entfärbt. Man kann somit mittels dieser Lösung abgewogene grössere Mengen von Substanzen, mit abgewogenen Mengen von Brom behandeln.

VII. IODIREN.

A. Das Iod verbindet sich direct mit den meisten Elementen.

Sauerstoff geht unmittelbar keine Verbindung damit ein.

Mit Fluor?

Schwefel, Selen, Tellur geben direct Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen.

Chlor und Brom verbinden sich direct mit Iod.

Phosphor, Arsen, Antimon. Phosphor mit Iod erwärmt oder in Lösung (in Schwefelkohlenstoff) damit in Berührung gebracht, verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Iod zu Iodphosphor. Arsen und Antimon geben unter starkem Erhitzen (Erglühen) Dreifach-Iodarsen, Dreifach-Iodantimon. Wasser oder Feuchtigkeit ist dabei abzuhalten.

Die Verbindungen $\left.\begin{matrix}P\\I_3\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}As\\I_3\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}Sb\\I_3\end{matrix}\right\}$ zersetzen sich nämlich mit Wasser und Körpern, die eine dem Wasser ähnliche Constitution haben, den Alkoholen, wobei Iod gegen Wasserstoff ausgetauscht wird.

Mit Kohle, Stickstoff verbindet sich das Iod direct nicht.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Iod direct, wenn man es dampfförmig mit demselben durch ein glühendes Rohr treibt (Gay-Lussac). Poröse Substanzen vermitteln gleichfalls die Verbindung (Blundell).

Mit den meisten Metallen vereinigt sich das Iod meistens ohne Weiteres, häufig unter mehr oder weniger heftiger Feuererscheinung, so bald die erste Einwirkung durch Erwärmen eingeleitet ist. So entstehen

$$\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Na\\I\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Zn\\I\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Cd\\I\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Co\\I\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Ni\\I\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Fe\\I\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Sn\\I_2\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Bi_2\\I_3\end{matrix}\right\}$$

(Glühendes Molybdän nimmt kein Iod auf). Gold wird nicht merklich davon angegriffen.

Metalle, welche flüchtige Iodverbindungen geben, wie Aluminium, kann man in ein Knierohr mit Iod oder Iodsilber einschmelzen. Man erhitzt den Schenkel, in dessen Ende die beiden Körper liegen, und destillirt die Iodverbindung in den andern Schenkel über (Weber).

Mehrere der Metalle verbinden sich mit Iod auch unter Wasser unter starkem Erhitzen. Eisen oder Zink unter Wasser mit Iod zusammen gebracht, geben bei Ueberschuss vom Metalle Eisenjodür, Zinkjodür.

Die Einfach-Iodmetalle, Iodkalium, Eisenjodür lösen Iod auf.

B. Iodiren durch Iodwasserstoff. Gasförmiger Iodwasserstoff mit Sauerstoff durch ein glühendes Porcellanrohr getrieben giebt Wasser

und Iod (GAY-LUSSAC). Wasserstoffsuperoxyd in wässriger Lösung wird ebenso zersetzt. Die Metallhyperoxyde: Bleihyperoxyd, Braunstein geben mit wässriger Lösung von Iodwasserstoff Metalljodür, Wasser und freies Iod. Ebenso verhalten sich mehrere Sesquichloride, so das vom Eisen; auch Eisenoxydsalze gehen bei Gegenwart von Iodwasserstoff unter Ausscheidung des Iods in Oxydulsalze über. Von den Oxyden RO verhält sich das Kupferoxyd ähnlich, neutrale Kupferoxydsalze lassen Halbjodkupfer Cu_2I fallen, wenn sie mit Iodkaliumlösung versetzt werden.

$$2\,KI + 2\,CuO,SO_3 = 2\,KO,SO_3 + Cu_2I + I$$ (BERTHEMOT).

Gasförmige schweflige Säure und trockner Iodwasserstoff zersetzen sich in Wasser, Iod und Schwefel $SO_2 + 2\,HI = 2\,HO + S + 2\,I$. In wässriger Lösung (so lange die Lösung 0,04 bis 0,05 Procente schwefliger Säure enthält (BUNSEN, Iodometrische Methode) wirkt schweflige Säure auf Iod ein, und verwandelt freies Iod in Iodwasserstoff.

$$I + SO_2 + HO = IH + SO_3.$$

Schwefelsäure concentrirt mit Iodwasserstoff zusammengebracht, giebt umgekehrt schweflige Säure, Iod und Wasser:

$$SO_3 + HI = I + SO_2 + HO.$$

Die Oxyde und Säuren vom Iod, Chlor, Brom zersetzen sich alle mit wässrigem Iodwasserstoff unter Ausscheidung von Iod. Auch Chlor und Brom entziehen demselben den Wasserstoff und machen Iod frei.

Einige Metalle zersetzen in der Hitze den gasförmigen Iodwasserstoff, so Zink, Kalium, Eisen, Quecksilber; ein Maass Iodwasserstoff giebt dabei 0,5 Maass Wasserstoff frei ab (GAY-LUSSAC).

Die meisten Iodmetalle, die bis jetzt dargestellt worden sind, erhielt man durch Zusammenbringen von Oxyden mit der Lösung vom Iodwasserstoff in Wasser. Einige Iodmetalle sind unlöslich und fallen daher, wenn neutrale Iodüre zu deren Salzen gesetzt werden, nieder, so braunes Iodwismuth, grüngelbes Quecksilberjodür Hg_2I, scharlachrothes Quecksilberjod HgI, Iodsilber weissgelblich, letzteres in Säuren und Ammoniak unlöslich.

Die meisten Iodüre und Iodide lösen sich in Wasser, in Mineralsäuren alle bis auf Iodsilber, viele bilden Doppelsalze, namentlich mit Iodkalium, Iodnatrium, Chlor- und Brommetallen.

Iodwasserstoff und Phosphorwasserstoff verbinden sich direct zu farblosen Krystallen PH_3, HI (HOUTON LABILLARDIÈRE). Diese Verbindung entspricht dem Iodammonium, wenn man P für einen Vertreter von N ansieht.

Auch Oxydhydrate organischer Radicale können durch Iodwasserstoff in Iodide verwandelt werden. Sättigt man Alkohol mit Iodwasserstoff und destillirt, so erhält man Iodäthyl.

$$\underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} + 2\left.\begin{matrix}I\\H\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Iodäthyl.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\I\end{matrix}\right\}} + 2\,HO$$ (GAY-LUSSAC 1815).

Iodiren durch Iodwasserstoff mit Zusatz von Iod. Das Iod löst sich in Iodwasserstoff und in Iodkaliumlösung zu einer braunen Flüssigkeit, die durch den Gehalt an Iodwasserstoff Oxyde in Iodmetalle,

durch ihren Gehalt an Iod diese in höhere Iodverbindungen, endlich auch unter Umständen durch diesen Iodgehalt, indem er Wasserzersetzung veranlasst, nebenbei oxydirend wirken kann.

D. Iodiren durch Iodwasserstoff und Salpetersäure. Ein dem Königswasser analoges Gemisch. Die Salpetersäure muss hierbei indessen nur in sehr kleinen Mengen nach und nach zugesetzt werden, da sie sonst zu viel Iod auf einmal frei machen würde. Eine solche Mischung löst fein vertheiltes Gold zu Einfach Iodgold AuI (PELLETIER).

E. Iodiren durch Chlorjod, Bromjod. Beide Iodverbindungen eignen sich, um Iod-Substitutionsproducte von organ. Verbindungen zu erzeugen. Das Chlor giebt mit dem Wasserstoff derselben Salzsäure, das Brom Bromwasserstoff, und es tritt I für H in die Verbindung ein. Als Methode empfohlen von BROWN (*Phil. Mg. IV. Ser. Vol. 8. p. 201. Centralbl. 1854. S. 797*). Meconsäure, Pyromeconsäure, Comensäure jodirten sich auf diesem Wege gut.

F. Iodiren durch Iod und Phosphor. Dieses Verfahren eignet sich, um aus Alkoholen die Iodverbindung der Alkoholradicale herzustellen. Man verfährt ganz wie beim Bromiren, und bringt abwechselnd kleine Mengen von Phosphor und Iod zu dem Alkohol. Die entstandenen Producte werden durch fractionirtes Destilliren von einander getrennt. Diese Methode ist von GAY-LUSSAC zuerst zur Darstellung der Iodwasserstoffsäure angewandt:

$$3. \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 2. \left.\begin{matrix}P\\I_3\end{matrix}\right\} = 6. \left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\} + 2\,PO_3.$$

Ebenso erhält man mittels Alkohol das Iodäthyl und mittels anderer Alkohole die ferneren Iodverbindungen von Alkoholradicalen:

$$3. \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 2. \left.\begin{matrix}P\\I_3\end{matrix}\right\} = 3. \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\I\end{matrix}\right\}}_{\text{Iodäthyl.}} + 2\,PO_3 + 3. \left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\} \text{ SERULLAS.}$$

VIII. PHOSPHORIREN.

A. Der Phosphor verbindet sich direct mit den meisten Elementen.

Mit Sauerstoff (an der Luft) langsam zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure, beim Entzünden im trocknen Sauerstoff oder trockner Luft in hinreichender Menge zu Phosphorsäureanhydrid.

Mit Fluor? (Beim Zusammenschmelzen von Phosphor mit Fluorblei erhält man Fluorphosphor. H. DAVY.)

Mit Schwefel, Selen, Tellur, ferner Chlor, Iod, Brom, Arsen und Antimon.

Bor? Nicht unmittelbar mit Silicium, Kohle, Stickstoff, Wasserstoff.

Die Metalle lassen sich fast alle mit Phosphor direct vereinigen. Indessen erhält man dabei meist Legirungen von Metall mit Phosphormetall. Man schmilzt dieselben zusammen, oder wirft auf das geschmolzene Metall Phosphor, oder bringt in das eine zugeschmolzene Ende eines längeren Glasrohrs Phosphorstücken, legt davor die Metalle und

erhitzt den Phosphor vorsichtig, bis er dampfförmig über die gleichfalls erhitzten Metalle hinstreicht. Man verhütet dabei das Zusammenfliessen von Metall und Phosphor durch schräge Lage des Rohres, hinreichend weite Entfernung des Metalls vom Phosphor, oder dadurch, dass man das Ende des Rohres, in welchem der Phosphor liegt, knieförmig biegt.

Die Gefässe, in denen die Verbindung statthat, füllt man, um Oxydation zu verhüten, wo nöthig, mit Stickgas. Die Alkalimetalle vereinigen sich mit Phosphor unter heftigem Erglühen zu Einfach-Phosphormetall. Andere unter weniger heftiger Reaction. Producte directer Vereinigung von Phosphor mit Metall sind folgende:

Davy.	Gay Lussac Thenard.	Schrötter.	Pelletier.	Schrötter.
KP	NaP	Sn_2P	Pb_2P	Fe_2P

Schrötter.	Schrötter.	E. Davy.
ZnP	AuP_3	PtP

Ferner Phosphoryttrium, Phosphoraluminium, Phosphorberyllium (Wöhler), Phosphorthorium (Berzelius).

Wismuth, Iridium nehmen nur wenig Phosphor auf. Cer, Vanadium nehmen den Phosphor nicht auf.

B. Phosphoriren durch Erhitzen von Metalloxyden mit Phosphor. Beim Erhitzen von Phosphor mit den Oxyden der Metalle bei Luftabschluss verbrennt ein Theil des Phosphors auf Kosten des Sauerstoffs vom Oxyde zu Phosphorsäure, während das Metall sich mit dem Phosphor verbindet. Man führt die Operation in Glasröhren aus, in deren hinterem zugeschmolzenen Ende Phosphorstücken liegen, während der übrige Theil des Rohres mit Stücken des zu phosphorirenden Oxyds angefüllt ist, erhitzt diese zuerst bis zum schwachen Glühen, und dann den Phosphor, bis er dampfförmig über das Oxyd hinstreicht. Man erhält ein Gemenge von Phosphormetall und phosphorsaurem Metalloxyd. So z. B. bei der Bereitung von Phosphorcalcium aus Aetzkalk.

C. Phosphoriren durch Reduction von phosphorsauren Salzen durch Glühen mit Kohle. Man glüht phosphorsaure Salze im Kohlentiegel. Pelletier führte dieses Verfahren mehrfach dadurch aus, dass er glasige Phosphorsäure, Kohlenstaub und Metall zusammen stark glühte. So erhielt er: Phosphorgold, Phosphorplatin, Phosphormangan. Phosphornickel, Phosphorkobalt.

Auf diesem Wege geht auch im Hohofen der Phosphor, kaltbrüchiges Eisen liefernd, in das Roheisen mit über, da die Eisensteine alle Spuren, die Raseneisensteine u. a. wesentliche Mengen Phosphorsäure, andere Apatit eingesprengt enthalten.

D. Phosphoriren durch Reduction phosphorsaurer Salze durch Metalle. Geschmolzenes saures phosphorsaures Natron (aus dem zu Löthrohrversuchen dienenden sogenannten Phosphorsalze durch Schmelzen erhalten) wird gepulvert und mit Zinkfeile gemengt in einer

beschlagenen Retorte geglüht. Man erhält Phosphorzink PZn, das nach dem Ausziehen der Schmelze mit Salzsäure hinterbleibt (Hvoslef, Wöhler).

E. Phosphoriren durch Kochen von Phosphor mit Salzlösungen. Der Phosphor fällt schon bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Metalle langsam aus den Lösungen ihrer neutralen Salze, so Kupfer aus Kupfervitriol-, Silber aus Silberlösung.

Beim Kochen mit Quecksilberchlorid bilden sich Phosphorquecksilber, Wasser und Phosphorsäure (Boullay).

Drittel-Phosphorkupfer Cu_3P erhält man z. B. nach Böttger (Dingler's *polyt. Journ. Bd. CXLIV. S. 203*) indem man in einer Schale den durch vorheriges Behandeln mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali vollkommen gereinigten Phosphor mit einer conc. Lösung von Kupfervitriol bis fast zum Kochen erhitzt. Zuerst fällt metallisches Kupfer, und bald darauf wird die Flüssigkeit farblos. Man fügt nun neue Mengen Kupfervitriol hinzu, bis sich aller Phosphor mit dem erst entstandenen Niederschlage zusammen in ein schmutzig grauschwarzes Pulver verwandelt hat, das ein Gemenge von Phosphorkupfer mit basisch-phosphorsaurem Kupferoxyd ist. Diesen Niederschlag bringt man in eine durch etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung von zweifach chromsaurem Kali und erhitzt längere Zeit. Das phosphorsaure Kupferoxyd wird gelöst, während das Drittel-Phosphorkupfer Cu_3P unangegriffen zurückbleibt. (Dieses Phosphorkupfer entwickelt, wenn es in feuchtem Zustande mit gepulvertem Cyankalium überschüttet wird, selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.)

F. Phosphoriren durch Erhitzen von Oxyden und Chloriden in Phosphorwasserstoff. Man leitet Phosphorwasserstoff über das im Rohre erhitzte Metalloxyd oder Chlorid. Der Wasserstoff bildet mit dem Sauerstoffe der Oxyde Wasser, mit dem Chlor (Iod, Brom) Wasserstoffsäuren, und man erhält Phosphormetall. Einige Chlormetalle bilden blos Salzsäure, indem Phosphor und Metall frei bleiben. So verwandeln sich in Phosphorverbindungen

Ceroxyd (Mosander),
Chlorzink (H. Rose),
Chlorkobalt giebt Co_3P (H. Rose),
Halbchlorkupfer giebt Cu_3P (H. Rose),
Quecksilberchlorid giebt Phosphorquecksilber (H. Rose),
Manganchlorür giebt Phosphormangan (H. Rose),

Schwefelsaure, selenigsäure, tellursaure Salze werden beim Erhitzen in Phosphorwasserstoff ebenfalls reducirt und in Gemenge von Phosphormetall mit Schwefelmetall etc. umgesetzt.

G. Phosphoriren durch Zusammenbringen von Phosphorwasserstoff mit Chlor-, Iod-, Bromverbindungen oder Sauerstoffsalzen, indem das Gas durch die Lösungen geleitet wird. Aehnlich wie Schwefelwasserstoff fällt Phosphorwasserstoff aus den Lösungen mehrerer Metalle Phosphormetall. Es fällt Phosphormetall aus den Lösungen

von salpetersaurem Wismuth, BERZELIUS, (schwarzer Niederschlag),
von essigsaurem Bleioxyd, H. ROSE, (brauner Niederschlag),
von Kupfervitriol, H. ROSE, (schwarzer Niederschlag),
von Quecksilberchlorid, H. ROSE, (gelber Niederschlag),
von salpetersaurem Quecksilberoxydul, THOMSON, (schwarzer Niederschlag),
von schwefelsaurem Quecksilberoxyd (gelber oder weisser Niederschlag),
von salpetersaurem Silberoxyd (schwarzer Niederschlag),
von Goldchlorid (braunschwarzer Niederschlag).

(Vergl. ROSE's *analyt. Chem. 1851. Bd. 1. S. 494.*)

H. Phosphoriren durch Zusammenbringen von Phosphor mit andern Elementen im Ausscheidungsmomente. Phosphormetalle, z. B. Phosphorkalium, Phosphorcalcium, in Berührung mit Wasser, ferner Phosphormetalle, wie Phosphorkupfer, in Berührung mit wenig Wasser und Cyankalium (BÖTTGER) oder Phosphorzink, Phosphoreisen in Berührung mit verdünnten Säuren, treten, indem das Metall oxydirt wird, den Phosphor an den dabei entwickelten Wasserstoff ab, es entsteht Phosphorwasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\PH_2\end{matrix}\right\}$.

I. Phosphoriren durch Behandeln von Phosphormetallen mit Chloriden, Iodiden, Bromiden zusammengesetzter Radicale, behufs der Darstellung von phosphorhaltigen Basen. PAUL THENARD erhielt (1846) bei Behandlung von Chlormethyl C_2H_3Cl mit Phosphorcalcium Verbindungen von Phosphor mit Methyl. HOFMANN und CAHOURS haben das Verhalten der Phosphormetalle zu den Chloriden, Iodiden, Bromiden zusammengesetzter Radicale genauer studirt (*Compt. rend. T. XLI. p. 831. Centralbl. 1855. S. 884*) und die Natur der hierbei entstehenden Phosphorbasen ermittelt.

Diese Chemiker wendeten als Phosphormetall das Phosphornatrium und die Iodide jener Radicale an, weil das Iod am leichtesten von denselben sich lostrennt.

Man bereitet zuerst Phosphornatrium und lässt dieses auf Iodmethyl einwirken. Die Operation ist nicht ohne Gefahr, weil brennbare und detonirende Producte dabei entstehen. Es verbindet sich nun das Iod mit dem Natrium und der Phosphor mit dem Methyl in mehreren Verhältnissen. HOFMANN und CAHOURS erhielten die Phosphormethyle

Kakodyl

1. $P\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right.$ entsprechend dem $As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3.\end{matrix}\right.$

Trimethylphosphin. Stibäthyl.

2. $P\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right.$ entsprechend dem $Sb\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5.\end{matrix}\right.$

$$3.\quad P\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{cases}I. \text{ entsprechend dem } N\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{cases}I. \quad \text{Tetramethylammoniumjodid.}$$

K. **Phosphoriren durch Behandeln der metallhaltigen Radicale mit Phosphorchlorür PCl_3.** Die metallhaltigen Radicale Zinkmethyl, Zinkäthyl, Zinkamyl, tauschen ihr Metall gegen Phosphor aus und gehen in Phosphorradicale über, diese Methode, welche von Hofmann und Cahours (1855) herrührt, liefert die Phosphorbasen mit grösserer Sicherheit als vorstehende.

Das Zinkmethyl und Zinkäthyl setzt sich nämlich mit Chlorphosphor folgendermaassen um

$$PCl_3 + 3\,MeZn = 3\,ZnCl + Me_3P$$
$$PCl_3 + 3\,AeZn = 3\,ZnCl + Ae_3P.$$

Destillirt man die so entstandene Verbindung von Chlorzink mit den Phosphorbasen mit Kali, so gehen die Basen frei über. Die Operation der Darstellung dieser Körper ist nicht ohne Gefahr, häufig treten Explosionen dabei ein. Die Bereitung von Aethylphosphorbasen der Art z. B. geschieht folgendermaassen: Eine tubulirte Retorte wird mit einer Vorlage versehen. Die Vorlage steht wieder mit einem weiten Glasrohre in Verbindung, das in einem Winkel von 70^0 umgebogen ist und gleichsam eine zweite Vorlage bildet. Diese Röhre, deren Knie durch eine dünne Schicht Phosphorchlorür gesperrt ist, steht mit einem grossen Reservoir in Verbindung, welches mit trockner Kohlensäure gespeist werden kann. Man lässt nun von hier aus Kohlensäure durch Glasrohr, Vorlage und Retorte streichen, bis alle Luft aus dem ganzen Apparate ausgetrieben ist, und öffnet eine Abzugsröhre des Reservoirs, die bis jetzt mit einer Kautschukkappe verschlossen war, um der fortentwickelten Kohlensäure einen Ausweg aus dem Apparate zu gestatten. Der Tubulus der Retorte wird nunmehr mit der Kupferröhre verbunden, in welcher man das Zinkäthyl bereitet hat, und die Kupferröhre erhitzt, bis $^1/_3$ der Retorte mit der ätherischen Lösung von Zinkäthyl gefüllt ist. Alsdann befestigt man in denselben Tubulus einen kleinen Tropfapparat, im Wesentlichen aus einer tubulirten Glaskugel bestehend, deren Ansatzrohr durch einen Glashahn gesperrt werden kann.

Der Tropfapparat ist mit Phosphorchlorür gefüllt, und durch geeignete Stellung des Hahnes und Oeffnen und Schliessen des Glasstöpsels lässt sich der Zufluss der Flüssigkeit nach Belieben reguliren. So langsam man aber auch die Einwirkung vor sich gehen lässt und so gut man ausserdem die Retorte und Vorlage mittels Wasser oder Eis abkühlt, so ist die Reaction doch so heftig, dass stets fast aller Aether und mit ihm eine nicht unbeträchtliche Menge von Zinkäthyl in die Vorlage übergeht. Selbst bis in die Knieröhre werden die Dämpfe bei dem häufig eintretenden stossweisen Aufwallen fortgerissen, und man würde nicht unbeträchtlichen Verlust an Zinkäthyl erleiden, wäre diese Röhre nicht mit

Phosphorchlorür gesperrt, welches jede Spur dieser Verbindung absorbirt.

Die zuerst in die Zinkäthyl- oder Zinkmethyllösung fallenden Tropfen zischen bei der Berührung mit derselben wie Wasser, das auf rothglühendes Eisen tropft, später geht die Reaction ruhiger von Statten. Die Operation ist beendigt, wenn sich keine Wärme mehr entwickelt. Man hat alsdann in der Retorte, in der Vorlage, in der Knieröhre und mitunter selbst in dem Kohlensäurereservoir zwei Schichten, ein schweres, blass strohgelb gefärbtes, dickflüssiges trübes Liquidum, auf welchem eine durchsichtige farblose bewegliche Flüssigkeit schwimmt. Erstere, eine Verbindung der Phosphorbase mit Zinkchlorid, wird nach dem Erkalten in der Regel fest, jedoch ohne krystallinische Structur zu zeigen; letztere ist ein Gemisch von Aether mit überschüssigem Phosphorchlorür. Man giesst sie nach dem Auseinandernehmen des Apparates von dem zähen Liquidum ab; sie kann bei einer neuen Bereitung der Base wieder mit Nutzen statt reinen Phosphorchlorürs verwendet werden. Man destillirt nun den Inhalt der Retorte mit Kali. Dieses wirft man in festen Stücken in die Retorte und lässt dann durch einen Tropfapparat Wasser auf dasselbe fliessen, wobei sich die Substanzen so weit erhitzen, dass die Phosphorbase mit Wasserdampf überdestillirt. Man hebt die auf dem Wasser schwimmende Base mittels des Scheidetrichters ab, trocknet über Kali und rectificirt in einem Strome trocknen Wasserstoffs. Dieses Product ist das Triäthylphosphin, $C_{12}H_{15}P = (C_4H_5)_3P$ oder Ae_3P.

Das so erhaltene Triäthylphosphin liefert nun bei der Behandlung mit Iodäthyl, Iodamyl weitere Phosphorbasen. Das Triäthylphosphin verhält sich nämlich ganz analog dem Triäthylamin, der Stickstoff des letzteren erscheint bei ersterem durch Phosphor vertreten. Die vollkommenste Analogie zeigt sich zwischen beiderlei Basen in den übrigen Verbindungen. So entsteht:

Phosphäthyliumiodür, $(C_4H_5)_4P,I$, wenn man Triäthylphosphin mit Iodäthyl vermischt, es wallt explosionsartig auf und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Wendet man die Base in ätherischer Lösung an, so bilden sich dieselben Krystalle langsam.

Phosphäthyliumoxydhydrat, $(C_4H_5)_4PO,HO$, erhält man ohne Schwierigkeit, wenn man die vorige Verbindung mit Silberoxyd behandelt. Man erhält eine stark alkalische Flüssigkeit, welche eine kleine Menge Silber in Lösung hält. Diese Flüssigkeit ist geruchlos und hat einen bitteren, an Phosphor erinnernden Geschmack. Ueber Schwefelsäure trocknet sie zu einer krystallinischen, äusserst zerfliesslichen Masse ein. Hierbei scheidet sich gewöhnlich das gelöste Silber als schwarzes Pulver oder als glänzender Metallspiegel aus. Durch Auflösen in Wasser erhält man alsdann eine farblose silberfreie Lösung, die aber gewöhnlich etwas Kohlensäure enthält. Die Lösung dieser Base zeigt alle die Reactionen des Kali's und des Teträthylammoniums.

Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure liefert das Phosphäthylium krystallisirbare Salze, die eben so zerfliesslich sind wie das Oxyd. Sie sind in Alkohol löslich, unlöslich in Aether.

Das Teträthylammoniumoxyd liefert, wenn es durch Erhitzen zersetzt wird, Triäthylamin und ölbildendes Gas.

$$Ae_4NO, HO = C_4H_4 + 2\,HO + Ae_3N.$$

Das Phosphäthyliumoxydhydrat erleidet bei gleicher Behandlung eine andere Zersetzung. Man erhält nämlich nach der Gleichung

Phosphäthyliumoxydhydrat. Triäthylphosphinoxyd.

$$(C_4H_5)_4PO, HO = (C_4H_5)_3P, O_2 + C_4H_5 . H$$

Triäthylphosphinoxyd und Aethylwasserstoff. Hat das Phosphäthyliumoxyd an der Luft Kohlensäure angezogen, so erhält man nicht den Aethylwasserstoff, sondern statt dessen kohlensaures Aethyloxyd.

Triäthylphosphin.

$$(C_4H_5)_4PO, CO_2 = (C_4H_5)_3 + C_4H_5O, CO_2.$$

Das Chlorid, Bromid und Iodid vom Triäthylphosphin entsteht, wenn die Wasserstoffsäuren von Chlor, Iod und Brom auf das Triäthylphosphinoxyd einwirken.

Phosphomethyltriäthyliumiodür, Me, Ae_3P, I, erhält man durch Einwirkung des Iodmethyls auf das Triäthylphosphin. Die Lösung dieser Verbindung kann mittels Silberoxyd entiodet werden, die so erhaltene stark alkalische Lösung von Phosphomethyltriäthyliumoxyd mit Salzsäure versetzt und mit Platinchlorid gefällt, giebt ein Platinsalz, welches in schönen Oktaedern krystallisirt, an denen die Würfelflächen besonders stark hervortreten. Das Salz ist in Alkohol und Aether unlöslich, lässt sich aber aus siedendem Wasser umkrystallisiren. Es enthält:

$$C_{14}H_{18}PCl, PtCl_2 = (MeAe_3)PCl, PtCl_2.$$

Phosphamyltriäthyliumiodür, $(C_4H_5)_3, C_{10}H_{11}, P, I$. Das Iodamyl wirkt nur langsam auf die Phosphorbase. Aus einer Mischung der beiden Körper in Aether setzen sich nach einigen Tagen schöne Krystalle ab, die man durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether reinigen kann. Sie enthalten:

$$C_{22}H_{26}PI = (Ae_3Ayl)PI.$$

Behandelt man diese Verbindung mit Silberoxyd, so erhält man freies Phosphamyltriäthyliumoxyd. Aus dem entsprechenden Chlorür fällt Platinchlorid eine in Prismen mit gerader Endfläche schön krystallisirte Verbindung, welche in Wasser ziemlich löslich, weniger löslich in Alkohol und unlöslich in Aether ist. Ihre Formel ist:

$$C_{22}H_{26}PCl, PtCl_2 = (Ae_3Ayl)PCl, PtCl_2,$$

Auf gleiche Weise erhielten Hofmann und Cahours durch Behandeln des Zinkmethyls mit Phosphorchlorür die entsprechenden Phosphorbasen und eine Reihe von Verbindungen, welche die vollkommenste Analogie dieser Körper mit den Stickstoffbasen darthun, nämlich folgende:

Methylreihe.

Trimethylphosphin	$(C_2H_3)_3P$.
Trimethylphosphin-Platinchlorid	$(C_2H_3)_3P, HCl, PtCl_2$.
Trimethylphosphinoxyd	$(C_2H_3)_3PO_2$.
Trimethylphosphinsulphid	$(C_2H_3)_3PS_2$.
Trimethylphosphinselenid	$(C_2H_3)_3PSe_2$.

Phosphomethyliumiodür	$(C_2H_3)_4PI$.
Phosphomethylium-Platinchlorid	$(C_2H_3)_4PCl, PtCl_2$.
Phosphomethylium-Goldchlorid	$(C_2H_3)_4PCl, AuCl_3$.
Phosphäthyltrimethyliumiodür	$C_2H_3(C_4H_5)_3PI$.
Phosphomethyltriäthylium-Platinchlorid	$C_2H_3(C_4H_5)_3PCl, PtCl_2$.
Phosphamyltrimethyliumiodür	$(C_2H_3)_3C_{10}H_{11}PI$.
Phosphamyltrimethylium-Platinchlorid	$(C_2H_3)_3C_{10}H_{11}PCl, PtCl_2$.
Aethylreihe:	
Triäthylphosphin	$(C_4H_5)_3P$.
Triäthylphosphin-Platinchlorid	$(C_4H_5)_3P, HCl,PtCl_2$.
Triäthylphosphinoxyd	$(C_4H_5)_3PO_2$.
Triäthylphosphinsulphid	$(C_4H_5)_3PS_2$.
Triäthylphosphinselenid	$(C_4H_5)_3PSe_2$.
Phosphäthyliumiodür	$(C_4H_5)_4PI$.
Phosphäthylium-Platinchlorid	$(C_4H_5)_4PCl, PtCl_2$.
Phosphäthylium-Goldchlorid	$(C_4H_5)_4PCl, AuCl_2$.
Phosphomethyltriäthyliumiodür	$C_2H_3(C_4H_5)_3PI$.
Phosphomethyltriäthylium-Platinchlorid	$C_2H_3(C_4H_5)_3PCl, PtCl_2$.
Phosphamyltriäthyliumiodür	$(C_4H_5)_3C_{10}H_{11}PI$.
Phosphamyltriäthylium-Platinchlorid	$(C_4H_5)_3C_{10}H_{11}PCl, PtCl_2$.

(HOFMANN und CAHOURS, *Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV. S. 1.)*

IX. ARSENIREN.

A. Mit Arsen verbinden sich die meisten Elemente direct.

Sauerstoff giebt, wenn Arsen bei Luftzutritt geröstet wird, arsenige Säure.

Fluor giebt Fluorarsen $AsFl_3$, wenn man Flussspath, arsenige Säure und Schwefelsäure destillirt, eine dem Fluorsilicium oder Chlorarsen ähnliche Flüssigkeit. (UNVERDORBEN.)

Mit Schwefel, Selen, Tellur directe Verbindungen. Die bekanntesten Schwefelverbindungen sind Realgar AsS_2, Auripigment AsS_3, Fünffach Schwefelarsen AsS_5.

Mit Iod, Chlor, Brom directe Verbindungen, es entstehen die der arsenigen Säure entsprechenden Körper.

$$\left.\begin{matrix}As\\I_3\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}As\\Cl_3\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}As\\Br_3\end{matrix}\right\}$$

die mit Wasser in eine Wasserstoffsäue und arsenige Säure sich zersetzen die Chlorverbindung ganz vollständig.

Mit Phosphor uud Antimon directe Verbindungen.

Mit Bor? Silicium?

Mit Kohlenstoff, Stickstoff direct keine Verbindung.

Das Arsen vereinigt sich bei geeigneter Temperatur mit jedem der Metalle.

B. Arseniren durch Reduction von arsen- und arsenigsauren Salzen. Die Salze der arsenigen Säure und Arsensäure, na-

mentlich bei Ueberschuss an Basis, geben bei der Reduction Arsenmetall. Auf solchem Wege geht auch das Arsen im Hohofen in das Roheisen mit über.

C. Arseniren durch Zusammenbringen von Arsen mit andern Elementen im Ausscheidungsmomente:

Arsenwasserstoff entsteht beim Auflösen von wasserzersetzenden Metallen, wie Eisen, Zink, in arsenige Säure enthaltenden Säuren (Scheele 1775). Die arsenige Säure wird dabei durch den sich entwickelnden Wasserstoff reducirt, worauf das Metalloid sich mit Wasserstoff verbindet.

Arsenkalium, Arsennatrium, Arsenzink, Arseneisen, entwickeln beim Auflösen in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, indem das Metall sich oxydirt und das Arsen mit dem Wasserstoffe zusammentritt, gleichfalls:

$$\text{Arsenwasserstoff As}\left\{\begin{matrix} H \\ H_2 \end{matrix}\right\}.$$

D. Arseniren durch trocknen Arsenwasserstoff. Schwefel und Phosphor in Arsenwasserstoff erhitzt liefern einerseits Schwefelarsen und Schwefelwasserstoff, andererseits Phosphorarsen u. Phosphorwasserstoff. (Gay-Lussac und Thenard, Soubeiran). Chlor scheidet zuerst Arsen aus, indem es sich mit dem Wasserstoffe zu Salzsäure verbindet, und liefert dann weiter, wenn es im Ueberschusse vorhanden, Chlorarsen. (Stromeyer, Berzelius, Soubeiran). Kalium, Zinn (Gay-Lussac und Thenard), Zink (Dumas) in Phosphorwasserstoff erhitzt, bilden Arsenmetall und lassen das 1,5fache Volum Wasserstoff übrig. Wasserfreier Baryt in dem Gase erhitzt bildet arsenigsauren Baryt und Arsenbarium (Soubeiran). Die Hydrate der Alkalien bilden erst arsenige Säure, indem der Wasserstoff des Gases wie der des Hydratwassers frei wird, das arsenigsaure Alkali setzt sich nachher in arsensaures und Arsenmetall um (Soubeiran). Leicht reducirbare Metalloxyde geben beim Erhitzen in Arsenwasserstoff Arsenmetall und Wasser.

E. Arseniren durch Einleiten von Arsenwasserstoff in die Lösung von Metallsalzen. Leitet man Arsenwasserstoff durch die Lösung von Metallsalzen, so fällt ganz ähnlich, wie durch Schwefelwasserstoff das Metall als Schwefelmetall niedergeschlagen wird, Arsenmetall. Nämlich aus der Lösung

von Kupfervitriol: Arsenkupfer Cu_3As (Soubeiran).

von Manganoxydulsalzen }
von Zinkoxydsalzen } : sehr langsam Arsenmetalle (Soubeiran),
von Zinnchlorid }

von Quecksilberchlorid: $AsHg_6Cl_3$ (H. Rose),

von Silbersalzen }
von Goldchlorid } Arsenmetalle (Soubeiran), wobei arsenige
von Platinchlorid } Säure in Lösung bleibt.
von Rhodiumsalzen }

Nicht gefällt werden die Salze der Alkalien, Erden, Eisenoxyde, Brechweinsteinlösung (Soubeiran).

F. **Arseniren durch trockne Destillation von arseniger Säure mit essigsaurem Kali.** Obschon es sich bei Darlegung des Nachfolgenden nicht um eine Methode, sondern um eine einzelne Reaction handelt, so nehmen wir im Hinblick auf die sich daran anknüpfende Geschichte der sogenannten metallhaltigen Radicale keinen Anstand, diese Art und Weise des Arsenirens hier mit aufzunehmen. Es entsteht bei der trocknen Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure eine stark rauchende, an der Luft sich entzündende Flüssigkeit, in welcher eine arsenirte Elementengruppe enthalten ist. Cadet stellte sie 1760 zuerst dar, und seit dem bezeichnete man dieselbe als Cadet'sche Flüssigkeit. Die Reaction, durch welche hierbei der arsenige Körper erzeugt wird, ist erst viel später erforscht.

Im Jahre 1837 begann nämlich Bunsen seine Untersuchungen über diesen Körper. Er zeigte, das beim Destilliren vom essigsauren Kali mit arseniger Säure neben Kohlenwasserstoff, Kohlensäure, Arsenwasserstoff, Arsen ein arsenhaltiger organischer Körper gebildet werde, der die Eigenschaften einer Base habe. Bunsen belegte diese Base mit dem Namen Alkarsin. Berzelius gruppirte dann, nachdem Bunsen eine grose Anzahl von Alkarsin-Verbindungen dargestellt hatte, diese um ein hypothetisch angenommenes Radical, für welches er den Namen Kakodyl vorschlug.

Im Jahre 1842 (S. *Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. XLII. S. 14*) gelang es Bunsen jenes hypothetische Radical wirklich zu isoliren, indem er die jetzt als Chlor-, Jod-, Brom-Kakodyl bekannten Körper mittels Zink zerlegte.

Das Chlorkakodyl $As\begin{cases}Cl\\C_2H_3\\C_2H_3\end{cases}$ lieferte bei der Behandlung mit Zink: Chlorzink und das freie

$$\text{Kakodyl } As\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3,\end{cases}$$

welches sich nun bei den weiteren Untersuchungen Bunsen's nach allen Richtungen wie ein Radical verhielt.

Damit war das erste Radical dem Bereiche der Hypothese entzogen und dem der thatsächlich darstellbaren Körper überliefert.

Die übrigen jetzt bekannten organischen Radicale sind alle erst später dargestellt worden. So das Methyl und Aethyl von Kolbe und Frankland (1848).

Die dem Kakodyl ähnlichen Verbindungen des Antimons und die übrigen zink-, wismuth-, bleihaltigen, welche man meist zusammen als metallhaltige Radicale bezeichnet, sind 1850 und später entdeckt worden.

Löwig und Schweizer stellten 1850 zuerst die Antimonradicale her und gaben dazu das unten beschriebene allgemeiner anwendbare Verfahren an, mittels dessen später von Schülern Löwig's, namentlich von Landolt, Cramer, Berlé, Grimm, andere metallhaltige Radicale gewonnen wurden. Frankland stellte in demselben Jahre (1850) das Zinkäthyl

nach dem weiter unten gleichfalls beschriebenen Verfahren, das im Grunde auf einer und derselben Reaction beruht, dar, auch gab FRANKLAND zu dieser Zeit an, wie er die Antimon-, Arsen-, Phosphormethyle — Aethyle — Amyle etc. darzustellen gedenke. Es mag noch bemerkt werden, dass Phosphorbasen schon 1846 von PAUL THENARD gewonnen waren. Dieser Chemiker verfolgte dieselben indessen nicht weiter, und so blieb die eigentliche Entdeckung derselben, als den Arsenmethylen, Stibäthylen etc. entsprechende Körper HOFMANN und CAHOURS vorbehalten, welche 1857 eine gründliche Untersuchung darüber ausführten.

Die ganze Entwicklung der Methoden zur Darstellung organischer Basen begann nach der Darstellung des Methylamins und Aethylamins durch WURTZ 1849, welche derselbe durch Zersetzung der Cyansäureäther mittels Kali gewann.

Im nächsten Jahre 1850 sehen wir die Idee der künstlichen Darstellung der organischen Basen mehrfach auftauchen. Die kurz vorher erfolgte Darstellung des Aethyls und Methyls gehört nicht in diese Kategorie, denn hierbei war es nicht die Aufgabe, Aethyl oder Methyl zusammenzusetzen, sondern sie aus Verbindungen, in denen sie hypothesisch als existirend angenommen waren, abzuscheiden.

A. W. HOFMANN stellte in jenem Jahre dieselben Basen, welche WURTZ durch Zersetzung jener Aether zuerst erhielt, das Aethylamin und Methylamin durch Behandeln von Iodäthyl und Iodmethyl mit Ammoniak dar.

FRANKLAND das Zinkäthyl durch Behandeln von Iodäthyl mit Zink.

LÖWIG und SCHWEIZER das Stibäthyl durch Behandeln von Iodäthyl mit Antimonkalium.

Es ist nun leicht, die weitere Entwicklung der hiermit beginnenden Geschichte weiter zu verfolgen.

G. Arseniren durch Behandeln der Iodide und Bromide, organischer Radicale mit Arsenmetallen, namentlich Arsennatrium und Arsenkalium. Diese Methode rührt von LÖWIG und SCHWEIZER her, welche Chemiker 1850 zuerst mittels Antimonkalium die organischen antimonhaltigen Radicale herstellten. Auf analoge Weise wurden von LANDOLT (1853) (*Centralbl. 1853. S. 913*) die Arsenäthyle, und ganz nach dem von diesem letzteren Chemiker befolgten Verfahren 1854 von CAHOURS und RICHE (*Comptes rend. T. XXIX. p. 541. Centralbl. 1854. S. 803*) die Arsenmethyle gewonnen. LANDOLT stellte dar:

das Aethylkakodyl / Arsenbiäthyl . $As\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}$ entsprechend dem Kakodyl. $As\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3,\end{cases}$

Arsentriäthyl $As\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5,\end{cases}$

Arsenäthylium $As(C_4H_5)_4$.

Man verfährt zur Darstellung dieser Körper nach LANDOLT's Angaben folgendermaassen:

Man hält sich eine Anzahl kleine, etwa 3 Unzen fassende Kolben,

deren Hals möglichst kurz sein muss, in Bereitschaft. Dieselben werden etwas über $^2/_3$ mit einer Mischung von fein gepulvertem Arsennatrium und Quarzsand gefüllt, und hierauf gut verkorkt. Das Stossen der Legirung ist mit Unannehmlichkeiten verbunden, indem dieselbe an der Luft sehr bald Arsenwasserstoffgas in bedeutender Menge entwickelt; man muss daher das Pulvern möglichst schnell auszuführen suchen. Für sich allein kann das Arsennatrium nicht gestossen werden, indem sehr bald eine Entzündung eintritt, setzt man aber gleich von Anfang an etwas Sand zu, so findet dies nie statt; auf 1 Th. der Legirung nimmt man 4 bis 5 Th. feinen Quarzsand. Ist ein Kolben gefüllt, so giesst man in denselben so viel Iodäthyl, als nöthig ist, um die Masse gehörig zu durchfeuchten, und verbindet denselben dann mit der Destillationsröhre des von Löwig und Schweitzer zur Darstellung des Stibäthyls angegebenen Apparates, welcher vorher vollständig mit Kohlensäure gefüllt werden muss. In den Glascylinder desselben werden zwei Fläschchen gestellt und in eines derselben das untere Ende der Destillationsröhre eingesenkt. Die Masse in den Kolben erwärmt sich so stark, dass ein grosser Theil des Iodäthyls sogleich abdestillirt; ist die Einwirkung vorüber, so nimmt man den Kolben ab, giesst nochmals Iodäthyl zu, und wiederholt dies so oft, als noch eine Einwirkung stattfindet. Es darf dieses Nachgiessen nicht unterlassen werden, denn wenn auch gleich das erste Mal ein grosser Ueberschuss von Iodäthyl zugesetzt wird, so findet man doch nach beendigter Einwirkung noch sehr viel unzersetztes Arsennatrium, und die Ausbeute an Arsenäthyl ist sehr gering. Den letzten Rest von Iodäthyl treibt man durch gelindes Erhitzen des Kolbens aus. Bei stärkerem Erhitzen destillirt Arsenäthyl, dann hebt man den Deckel des Glascylinders sammt den Röhren etwas empor, und dreht den letzteren, bis die Destillationsröhre über das zweite Fläschchen zu stehen kommt, in welches sie hinuntergesenkt wird. Der Zeitpunkt, bei welchem die Fläschchen gewechselt werden müssen, ist leicht zu finden; sobald Arsenäthyl kommt, wird die Destillationsröhre kalt, und die Tropfen bilden sich schon im Anfange derselben, während dieser Theil beim Ueberdestilliren des Iodäthyls ganz trocken erscheint und heiss anzufüllen ist. Nach und nach erwärmt man beinahe bis zur Glühhitze; geht nichts mehr über, so nimmt man den Kolben weg und bringt einen neuen an seine Stelle. Nach beendigter Operation hat man im ersten Fläschchen Iodäthyl, gemengt mit etwas Arsenäthyl, im zweiten dagegen eine beinahe farblose, manchmal jedoch mit einer rothen Substanz vermengte Flüssigkeit. Dieselbe ist schwerer als Wasser, und besitzt einen unerträglichen, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruch; an der Luft raucht sie Anfangs sehr stark und entzündet sich dann unter Verbreitung von Dämpfen von arseniger Säure; am leichtesten findet die Entzündung statt, wenn ein Streifen Filtrirpapier damit benetzt wird. Dieses rohe Product ist ein Gemenge von Arsenbiäthyl und Arsentriäthyl.

Das Arsenäthylium $As(C_4H_5)_4$ erhält man auch als Iodverbindung, wenn man Arsentriäthyl mit Iodäthyl zusammenbringt, die Verbindung geht gewöhnlich schon nach einigen Stunden vor sich, in der Kälte

schneller als in der Wärme, und die ganze Flüssigkeit erstarrt zu Krystallen.

In chemischer Beziehung verhält sich dieses Salz ganz wie Iodkalium; durch Salpetersäure wird sogleich Iod ausgeschieden, ebenso durch Schwefelsäure, wobei zugleich noch Iodwasserstoffsäure und schweflige Säure frei werden. Erhitzt man die Krystalle, so zerfallen sie zu Pulver, und es entwickeln sich weisse, an der Luft sich entzündende Dämpfe, während metallisches Arsen sublimirt; eine Auscheidung von Iod oder Iodarsen wird dabei nur in geringem Maasse beobachtet.

Bringt man eine wässerige Lösung von Iodarsenäthylium mit einem Ueberschusse von frisch bereitetem Silberoxyd in Berührung, so bildet sich sogleich Iodsilber, und in der Lösung befindet sich Arsenäthyliumoxyd. Filtrirt man die Flüssigkeit und verdunstet das Filtrat bei möglichst abgehaltener Luft, so bleibt die Verbindung als weisse Masse zurück, welche sehr stark alkalisch reagirt, und an der Luft schnell Wasser und Kohlensäure anzieht. Die alkalischen Eigenschaften des Arsenäthyliumoxydes sind eben so stark, wie die des Stibmethyliumoxydes; aus Ammoniaksalzen scheidet es schon in der Kälte Ammoniak aus, ebenso werden die Erden, so wie die schweren Metalloxyde aus ihren Lösungen durch dasselbe sogleich gefällt.

Riche und Cahours erhielten auf demselben Wege, nämlich durch Behandeln von Iodmethyl mit Arsennatrium, die entsprechenden Arsenmethyle und einige gemischte Methyliumverbindungen, indem man nämlich das Arsentrimethyl mit Iodäthyl, Iodamyl behandelte. Diese Chemiker stellten dar

das Arsendimethyl (Kakodyl) $As(C_2H_3)_2$,
das Arsentrimethyl $As(C_2H_3)_3$,
das Arsenmethylium $As(C_2H_3)_4$.

H. Arseniren durch Behandeln der Iodide, Bromide, organ. Radicale mit Arsen. Nachdem Frankland 1850 (*Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. LXXII. S. 171*) das Zinkäthyl, Zinkmethyl durch Behandeln von Iodmethyl, Iodäthyl mit Zink dargestellt hatte, fand er, dass diese jodirten Radicale bei der Behandlung mit regulinischem Arsen kakodylartige Verbindungen geben. Diese Methode ist später nicht weiter beim Arsen verfolgt, weil die in demselben Jahre veröffentlichten Arbeiten Löwig's und Schweizer's über Darstellung der antimonhaltigen organ. Radicale das hier noch zu erforschende Gebiet schon aufgeschlossen hatten, und deren Verfahren (statt des regulinischen Arsens und Antimons), die Legirungen von Kalium mit Arsen und Antimon zur Darstellung von dergleichen Körpern anzuwenden, erfolgreicher wurde.

X. ANTIMONIREN.

A. Das Antimon verbindet sich mit den meisten Elementen direct.
Mit Sauerstoff beim Erhitzen (an der Luft) zu Antimonoxyd.
Mit Fluor beim Destilliren von Fluorquecksilber mit gepulvertem

Antimon (DUMAS) zu einem festen weissen Körper, der beim Erhitzen leicht verdampft.

Mit Chlor, Iod, Brom directe Verbindung. Schwefelantimon in einem Strome von Chlor erhitzt, giebt das feste Chlorantimon $\left.\begin{matrix}Sb\\Cl_3\end{matrix}\right\}$.

Antimon in Chlor erhitzt giebt das flüssige Chlorantimon $\left.\begin{matrix}Sb\\Cl_5\end{matrix}\right\}$.

Antimon in entsprechenden Verhältnissen mit Chlorsilber oder Quecksilberchlorid destillirt, liefert Dreifach-Chlorantimon.

Iod und Brom geben direct beim Erwärmen mit Antimon Dreifach-Iod-Bromantimon.

Mit Phosphor, Arsen, directe Verbindungen.

Mit Bor? Silicium?

Mit Kohlenstoff und Stickstoff keine directe Verbindung.

Mit den meisten Metallen schmilzt Antimon ohne Weiteres zusammen, mit einigen unter lebhaftem Erglühen.

B. Antimoniren durch Reduction antimonsaurer Metalloxyde, oder durch Reduction von Metalloxyden bei Gegenwart von regulinischem Antimon. Antimon mit Weinstein im bedeckten Tiegel 2 Stunden zum Rothglühen erhitzt, liefert Antimonkalium mit 5 Proc. Kaliumgehalt (VAUQUELAIN). Man erhält Antimonkalium durch Glühen von kohlens. Kalis mit Antimon und Kohle (SERULLAS). Man glüht Brechweinstein im bedeckten Tiegel (SERULLAS). Man erhitzt ein Gemenge von 5 Th. Weinstein und 4 Th. Antimon Anfangs langsam, dann 1 Stunde zum Weissglühen im dicht verschlossenen Tiegel. (LÖWIG und SCHWEIZER.)

C. Antimoniren durch Antimonwasserstoff. Mittels Antimonwasserstoff lässt sich das Antimon ebenso wie der Phosphor und das Arsen mit Metallen in Verbindung bringen, z. B. indem man Metalloxyde in Antimonwasserstoff erhitzt, oder auch, indem man das Gas durch Lösungen von Metalloxydsalzen hindurchleitet.

Der Antimonwasserstoff fällt aus der Lösung:

von salpetersaurem Silberoxyd	: Antimonsilber Ag_3Sb (SIMON),
von Quecksilberchlorid	: Antimonquecksilber (SIMON),
von Goldchlorid	: Antimongold (JACQUELAIN),
von Platinchlorid	: Antimonplatin (SIMON).

D. Antimoniren von zusammengesetzten Radicalen. Das zur Darstellung von antimonhaltigen Radicalen geeignete Verfahren rührt von LÖWIG und SCHWEIZER her und ist 1850 von diesen Chemikern zuerst beschrieben. S. *Centralbl. 1850. S. 230 aus d. Mitth. d. Zürich. Naturf. Gesellsch. No. 45. S. 1.*)

Das Wesentliche dieses Verfahrens besteht darin, dass man Antimonkalium auf die Chlor-, Iod- oder Bromverbindungen der Radicale der Methylreihe bei Abschluss der Luft einwirken lässt.

Antimonkalium von 12 Proc. Kaliumgehalt, durch Glühen von 5 Th. rohem Weinstein mit 4 Th. Antimon im bedeckten Tiegel bereitet, wird

mit 2—3 Th. feinem Quarzsand zerrieben. Beim Zerreiben für sich entzündet es sich durch Oxydation. Man übergiesst nun in kleinen Kolben von 3—4 Unzen Inhalt die Mischung von Antimonkalium und Sand mit Iodäthyl, doch so, dass das erstere im Ueberschusse vorhanden, schliesst den Kolben und destillirt ab. Der Recipient, ein ähnlicher Kolben, befindet sich in einem Cylinder, der vorher ganz mit Kohlensäure gefüllt ist. Der Cylinder steht zu diesem Behufe mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate in Verbindung. Man verschliesst den Recipienten innerhalb des mit Kohlensäure gefüllten Cylinders und rectificirt das Destillat mit Hülfe derselben Vorrichtung.

So wurde von Löwig und Schweizer zuerst das

$$\text{Stibäthyl } Sb\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}$$

erhalten. Landolt stellte 1851 in ganz derselben Weise das

$$\text{Stibmethyl } Sb\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{cases}$$

dar, und durch Behandeln dieses letzteren mit Iodmethyl (dasselbe bedingt der bei der Darstellung des Stibmethyls angewandte Ueberschuss von Iodmethyl) das

$$\text{Iodstibmethylium } Sb\begin{cases}C_2H\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{cases}I.$$

Durch Behandeln von Stibäthyl mit Iodmethyl entstehen dann (Friedländer 1857) weitere gemischte Verbindungen, so das

$$\text{Iodstibmethäthylium } Sb\begin{cases}C_2H_3\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}I.$$

Iodamyl (Berlé 1855), indem es auf Antimonkalium einwirkt, giebt:

$$\text{Stibtriamyl } Sb\begin{cases}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{cases}$$

und Stibdiamyl $Sb(C_{10}H_{11})_2$

Die Verbindungen des Phosphors, Antimons und Arsens mit Radicalen sind durch ihre Analogie mit den entsprechenden stickstoffhaltigen Verbindungen von hohem Interesse. Beim Ueberblick über alle diese Verbindungen zusammengenommen erkennt man nämlich leicht, dass sie sich auf zweifache Weise ordnen lassen, wobei die Ausgangspunkte auf den ersten Blick einander diametral entgegengesetzt zu sein scheinen, und in der That sind die Ansichten der Chemiker über die Natur dieser Körper auch getheilt. Die Einen betrachten sie als dem Ammoniak, Ammonium, kurz den Ammoniumbasen analoge Körper. Die Anderen folgen der Anschauungsweise Frankland's, der zuerst (s. *Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. LXXXV. S. 329*) darauf aufmerksam machte, dass sie sich

vielmehr der Reihe der Oxyde und Schwefelverbindungen dieser Elemente anschliessen. In der That kann man alle diese organischen Radicale schematisch durch Substitution des Sauerstoffs oder Schwefels in den Oxyden und Schwefelverbindungen des Arsens, Antimons, Phosphors ableiten.

Bei alledem sieht man die Differenz in den Auffassungsweisen schwinden, wenn man bedenkt, dass Antimon, Arsen, Phosphor in vielen Eigenschaften die grösste Analogie mit dem Stickstoffe zeigen. Betrachten wir nun die Verbindungen des Stickstoffs näher, so zeigt es sich, dass diesem Elemente die Eigenschaft innewohnt, mit dem einen wie mit dem anderen, dem Wasserstoffe wie Sauerstoffe, dieselbe Reihe von Verbindungen einzugehen, nämlich:

Stickstoff.	Stickstoffoxydul.	Stickstoffoxyd.	Salpetrige Säure.	Untersalpetersäure.
N	NO	NO_2	NO_3	NO_4
Stickstoff.	**Imid.**	**Amid.**	**Ammoniak.**	**Ammonium.**
N	NH	NH_2	NH_3	NH_4

Wenn nun alle Verbindungen von Phosphor, Arsen, Antimon in der That die grösste Analogie mit den Stickstoffverbindungen zeigen, so darf es also auch gar nicht wundern, wenn man findet, dass sie einerseits nach der Reihe von Oxyden irgend eines dieser Elemente als nach den Wasserstoffverbindungen irgend eines anderen dieser 4 Elemente geordnet werden können. Man hat also:

Stickstoffoxyd.	Realgar.	Amid.	Kakodyl.	Stibdiamyl.
$N\begin{cases}O\\O\end{cases}$	$As\begin{cases}S\\S\end{cases}$	$N\begin{cases}H\\H\end{cases}$	$As\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\end{cases}$	$Sb\begin{cases}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{cases}$
Salpetrige Säure.	**Arsenige Säure.**	**Ammoniak.**	**Kakodyloxyd.**	**Stibäthyl.**
$N\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}$	$As\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}$	$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$	$As\begin{cases}O\\C_2H_3\\C_2H_3\end{cases}$	$Sb\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}$
Untersalpetersäure.	**Antimonige Säure.**	**Ammonium.**	**Arsenmethylium.**	**Stibäthylium.**
$N\begin{cases}O\\O\\O\\O\end{cases}$	$Sb\begin{cases}O\\O\\O\\O\end{cases}$	$N\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases}$	$As\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{cases}$	$Sb\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}$
Salpetersäure.	**Phosphorsäure.**	**Ammoniumoxyd.**	**Kakodylsäure.**	**Stibäthyliumoxyd.**
$N\begin{cases}O\\O\\O\\O\\O\end{cases}$	$P\begin{cases}O\\O\\O\\O\\O\end{cases}$	$N\begin{cases}O\\H\\H\\H\\H\end{cases}$	$As\begin{cases}O\\O\\O\\C_2H_3\\C_2H_3\end{cases}$	$Sb\begin{cases}O\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}$

Aehnlich die Stibmethyle, Phosphormethyle — Aethyle — Amyle u. s. w.

XI. FLUORIREN.

Das Fluor scheint ein Gas zu sein. Alle Versuche, welche bis jetzt angestellt wurden, um dieses Element zu isoliren, gelangen nur unvollkommen. G. J. Knox und Th. Knox versuchten durch Zerlegen des

Fluorquecksilbers mittels Chlor in aus Flussspath angefertigten Gefässen das Fluor zu isoliren. LOUYET wiederholte diesen Versuch in neuerer Zeit mit Fluorsilber. Die ersteren Chemiker wie der letztere beschreiben das hierbei erhaltene Fluor als ein Gas.

Bei der Schwierigkeit, das Fluor darzustellen, haben viele Chemiker nicht einmal eigene Anschauung von diesem Elemente gehabt, und das Verhalten des isolirten Fluors zu anderen Körpern ist daher so gut wie unbekannt.

Um Fluorverbindugen darzustellen, ist man stets von Fluorverbindungen, namentlich vom Flussspathe, ausgegangen. Die meisten Fluormetalle hat BERZELIUS durch Zusammenbringen von Fluorwasserstoff mit den Metalloxyden dargestellt. Die gasförmigen Fluorverbindungen wurden durch Zusammenbringen des zu fluorirenden Körpers mit Flussspath und Schwefelsäure in der Retorte erhalten.

Unter den Metalloiden sind folgende diejenigen, von denen wir gar keine Fluorverbindungen kennen:

Sauerstoff, Chlor, Iod, Brom, Kohlenstoff, Stickstoff.

Zum Fluoriren der übrigen Metalloide und der Metalle dienten folgende Methoden:

A. Fluoriren durch Erhitzen von Fluorblei mit Metalloiden, welche mit Blei sich verbinden. Bei der Destillation von Fluorblei mit Phosphor erhielt H. DAVY den Fluorphosphor PFl_3. Bei gleicher Behandlung des Fluorblei's mit Schwefel erhält man Fluorschwefel (H. DAVY, DUMAS); mit Selen erhält man Fluorselen (G. J. KNOX).

B. Fluoriren durch Erhitzen mit Fluorquecksilber. Gepulvertes Antimon mit Fluorquecksilber erhitzt, liefert Fluorantimon $SbFl_3$ (DUMAS).

C. Fluoriren durch Destilliren von Oxyden mit Flussspath und Schwefelsäure. Das Hydratwasser der Schwefelsäure SO_3,HO zersetzt sich, wenn englische Schwefelsäure mit Flussspath destillirt wird, und man erhält

$$CaFl + SO_3HO = CaO,SO_3 + HFl.$$

Destillirt man Flussspath und Schwefelsäurehydrat mit den Oxyden des Siliciums, des Bors, Arsens, Chroms, so erhält man bei Anwendung von

Kieselsäure	das Fluorsilicium $SiFl_3$,
Borsäure	das Fluorbor $BoFl_3$ (H. DAVY),
Arsensäure	das Fluorarsen (UNVERDORBEN),
Chromsäure und Bleioxyd	das Fluorchrom $CrFl_3$ (UNVERDORBEN).

D. Fluoriren organischer Körper. Die Fluorverbindungen der Alkoholradicale hat man ähnlich wie die Schwefelverbindungen derselben dargestellt. So wie man bei der Destillation von Schwefelkalium mit Schwefelweinsäure Schwefeläthyl erhält, liefert z. B. methylschwefelsaures Kali bei der Destillation mit Fluorkalium Fluormethyl $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Fl\end{matrix}\right\}$ (DUMAS und PELIGOT 1834).

XII. BORIREN.

A. Das Bor vereinigt sich direct mit Sauerstoff, Schwefel und merkwürdiger Weise mit Stickstoff.

Erst im Jahre 1857 (*Nachr. von d. G. A. Univers. und d. kgl. G. d. W. zu Göttingen No. 23*) beobachteten Wöhler und Deville, dass das amorphe Bor, wenn man es bei hoher Temperatur in Stickgas glüht, sich in weisses Stickstoffbor verwandelt. Kurz vorher hatten dieselben Chemiker die directe Verbindung vom Stickstoff mit dem Titan bewerkstelligt, und es war das Bor somit das zweite Element, von welchem man die Fähigkeit, mit Stickgas sich zu verbinden, kennen lernte.

B. Das Bor verbindet sich ferner mit Stickstoff, wenn man es im amorphen Zustande in Ammoniakgas erhitzt, es wird Wasserstoff frei und weisses Stickstoffbor gebildet (Wöhler und Deville ebendaselbst). Ebenso entsteht Stickstoffbor, wenn man amorphes Bor in Stickoxyd glüht, das Bor entzündet sich darin und verbrennt theils zu Borsäure, theils zu Stickstoffbor. Aus der Masse zieht man die Borsäure und eingeschmolzenes Bor mittels Wasser und Salpetersäure aus (Wöhler, *Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. CV. S. 259*).

Mit Stickstoff verbindet sich das Bor auch zu Borstickstoff BoN; wenn man wasserfreie Borsäure mit Cyankalium im bedeckten Tiegel weissglüht, zu Borstickstoffkalium (Balmain). Ferner beim Erhitzen von 12 Th. Cyanquecksilber, 45 Th. wasserfreier Borsäure, 1 Th. Schwefel zum Weissglühen. Hierbei bleibt Borstickstoff zurück. Auch beim Glühen von Mellon oder Schwefelcyan mit verglaster Borsäure (Balmain, *Philosoph. Mag. Octbr. 1842*) und beim Glühen von Borax mit 2 Th. Salmiak, beide vollkommen trocken angewandt, im verschlossenen Tiegel erhält man den Borstickstoff, (Wöhler). Man zieht nachher das Natron durch Salzsäure aus. Nach diesem Verfahren wurde der Borstickstoff überhaupt zuerst gewonnen.

C. Der Wasserstoff scheint im Ausscheidungsmomente mit Bor Borwasserstoff zu geben. Borkalium zersetzt das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff und Borwasserstoff. (Davy.)

D. Die erste Legirung von Bor mit einem Metalle wurde von Wöhler und H. St. Claire Deville 1857 (*Nachr. von d. Gesellsch. d. W. zu Göttingen 1857. No. 7*) entdeckt. Schmilzt man Aluminium längere Zeit in Fluorborgas, so nimmt dieses Metall Bor auf, beim Auflösen der borirten Metalle in Salzsäure bleibt das Bor in Graphitform mit einem Scheine ins Kupferrothe zurück. Auch beim Zusammenschmelzen von Borfluorkalium mit Aluminium erhält man Boraluminium, das beim Auflösen in Salzsäure diese Form hinterlässt.

Setzt man Aluminium mit wasserfreier Borsäure, welche sich in aus Kohle verfertigten Gefässen befinden, die in hessische Tiegel gestellt werden, zusammen der hohen Temperatur, bei der Nickel leicht in Fluss geräth, anhaltend aus, so entsteht ein Boraluminium, in welchem beim

Erkalten das Bor auskrystallisirt, in Krystallen von der Härte des Diamants. Beim Auflösen in Salzsäure bleiben diese Krystalle unangegriffen zurück (Bordiamanten Wöhler's und Deville's).

XIII. SILICIREN.

A. Das Silicium verbrennt mit Sauerstoff zu Kieselsäure.

B. Mit Fluor bildet es Fluorsilicium, wenn man Flussspath mit conc. Schwefelsäure und Kieselsäure destillirt.

C. Mit Schwefel verbindet es sich beim Weissglühen in Schwefeldampf. Berzelius.

D. Mit Chlor zu $SiCl_3$, wenn Chlor über ein glühendes Gemenge von Kieselerde und Kohle geleitet wird (Oerstedt). Unter denselben Umständen mit Brom (Serullas) zu der Verbindung $SiBr_3$. Ioddampf über glühendes Silicium geleitet giebt kein Iodsilicium (Berzelius).

E. Mit Phosphor verbindet sich das Silicium nicht, wenn Phosphordampf über glühendes Silicium geleitet wird.

Mit Antimon, Arsen?

F. Mit Stickstoff verbindet sich das Silicium, wenn Chlorwasserstoffchlorsilicium mit Ammoniakgas behandelt wird (Wöhler und Deville, *Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. CIV. S. 256*). Auch bildet sich Stickstoffsilicium, wenn man wie zur Darstellung des Borstickstoffs verfährt (Balmain). S. oben Boriren S. 101.

G. Mit Kohlenstoff (?). Das nach Wöhler's Methode bereitete Fluorsilicium-Kalium giebt bei der Reduction durch Kalium Kohlenstoffsilicium (Berzelius).

H. Mit Waserstoff. Siliciumwasserstoff entsteht, wenn siliciumhaltiges Aluminium als positiver Pol in Chlornatriumlösung als Leiter eingetaucht, und ein starker galvanischer Strom hindurchgeleitet wird. Ein selbstentzündliches Gas, von Wöhler und Buff 1857 entdeckt. (*Nachr. von d. Gesellsch. d. W. zu Göttingen 12. Octbr. 1857.*)

Später (1858) machte Martius in Wöhler's Laboratorio die Beobachtung, dass eine Schlacke, die bei der Darstellung von Magnesium nach Deville's Verfahren erhalten war, beim Auflösen in Salzsäure das selbstentzündliche Siliciumwasserstoffgas entwickle. Diese Beobachtung gab Veranlassung zur Entstehung des folgenden Verfahrens zur Bildung von Siliciumwasserstoff: 40 Grm. geschmolzenes Chlormagnesium, 35 Grm. scharf getrocknetes Fluorkieselnatrium und 10 Grm. Chlornatrium werden genau gemengt und in einem erwärmten Glase mit 20 Grm. Natrium durch Schütteln gemengt. Man schüttet die Mischung auf einmal in einen schon glühenden hessischen Tiegel und schmilzt im bedeckten Tiegel zusammen. Nach dem Erkalten findet man im Tiegel eine grauschwarze Masse, die mit verdünnter Salzsäure sofort selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas entwickelt. (Wöhler und Martius, *Nachr. von d. G. A. Univers. und d. kgl. Ges. d. W. zu Göttingen 1858. S. 113.*)

Das Siliciumwasserstoffgas kann, ähnlich wie Phosphorwasserstoff zum Phosphoriren dient, zum Siliciren angewandt werden. Leitet

man dieses Gas in die Lösungen vom Kupfervitriol, salpeters. Silberoxyd, Palladiumchlorür, so erhält man Niederschläge. (Wöhler und Martius, ebendaselbst.)

I. Metalloxyde, denen Kieselsäure beigemengt ist, geben bei der Reduction Siliciummetalle. Indessen ist der Kieselgehalt stets nur gering. Das Eisen und das Platin zeichnen sich vor anderen Metallen durch das Vermögen in Berührung mit Kieselerde bei starker Hitze Kiesel aufzunehmen aus. Die Platintiegel, die häufig dem Kohlenfeuer unmittelbar ausgesetzt werden, nehmen Kiesel auf.

Wahre Legirungen von Silicium kennt man erst seit kurzer Zeit. Wöhler und auch Deville fanden, dass das Aluminium viel Silicium aufnehmen kann. Nach Wöhler's schon verbessertem Verfahren hält man 5 Th. Wasserglas, 10 Th. Kryolith mit 1 Th. Aluminium, das von dem Pulver ganz bedeckt sein muss, im geschlossenen Tiegel eine halbe Stunde lang in Fluss. Der Regulus, der sich hierbei bildet, ist mit Silicium vollständig gesättigt, so dass beim Erkalten das Silicium herauskrystallisirt. Dieses Verhalten, das Wöhler und Deville beim Studiren der Eigenschaften des Aluminiums nach und nach erkannten, hat zuerst dahin geführt, das Silicium in krystallisirte Gestalt zu bringen, das bis dahin nur als amorphes braunes Pulver bekannt war. 1 Th. Zink, 1 Th. Natrium und 3 Th. kieselflusssaures Kali bei Rothgluth zusammengeschmolzen, geben nach H. Sainte-Claire Deville und Caron einen mit Siliciumkrystallen durchwachsenen Regulus. 3 Th. kieselflusssaures Kali, 1 Th. Natrium, 1 Th. Kupfer liefern ein Kupfer mit 12 Proc. Siliciumgehalt. Diese Legirung schmilzt mit mehr Kupfer zu bronzefarbenen Legirungen zusammen, die härter sind als Kupfer (Kupferstahl).

Mit Eisen schmilzt das Silicium zu einer Art leicht schmelzbaren Stahls zusammen. (Deville und Caron, *Comptes rend. L'Institut 1857. p. 253.*)

Man vergl. *Nachr. von d. Gesellsch. d. Wiss. zu Göttingen 1856.* Wöhler, über das Silicium (*Centralbl. 1856. S. 140*) sowie Deville, *Compt. rend. T. LXII. p. 49. Centralbl. 1856. S. 170.*

Das aus der Fluorverbindung reducirte Mangan enthält Siliciummangan (Brunner 1858). Aus einem Gemenge vom Manganchlorür, Quarzsand, Kryolith und Natrium durch Zusammenschmelzen reducirtes Mangan kann bis 11 Proc. Silicium aufnehmen, das beim Auflösen in Salzsäure nicht Kieselsäure, sondern das von Wöhler entdeckte Siliciumoxyd hinterlässt. (Wöhler, *Nachr. von der Ges. d. W. zu Göttingen 1858. S. 59.*)

XIV. CARBONIREN.

A. Der Kohlenstoff verbindet sich bei höherer Temperatur direct mit Sauerstoff zu Kohlenoxyd C_2O_2 und Kohlensäure C_2O_4. Mit Schwefel zu Einfach-Schwefelkohlenstoff C_2S_2, ein Gas (Persoz, Baudrimont), und dem flüssigen Zweifach-Schwefelkohlenstoff C_2S_4. Dieser letztere wurde 1796 zufällig von Lampadius erhalten, später von Clement und Desormes

1802 dargestellt und für eine Verbindung von Schwefel und Kohlenstoff erkannt. Mit dem Stickstoffe scheint die Kohle sich zu Cyan zu verbinden, wenn sie bei Gegenwart von Kali in Stickgas geglüht wird. Mit Fluor, Iod, Brom, Phosphor, Arsen, Antimon hat man bis jetzt keine Verbindungen erhalten.

Von den Metallen nehmen mehrere geringe Mengen Kohlenstoff auf, wenn sie mit Kohle oder Kohlenwasserstoffen lange Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt werden, so das Eisen bei der Stahlbereitung. Auch beim Glühen der Salze von organischen Säuren und Cyanmetallen hinterbleibt Kohlenstoffmetall. Blutlaugensalz hinterlässt nach dem Glühen im Tiegel Kohlenstoffeisen neben kohlensaurem Kali, Cyansilber hinterlässt kohlenstoffhaltiges Silber. Ausser dieser directen Verbindung des Kohlenstoffs kennen wir bis jetzt wenig Wege, um ein Element mit Kohlenstoff zu verbinden. Es bestehen diese in Folgendem:

B. Die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Chlor erhält man durch Chloriren des Chloräthyls oder Aethers, bis aller Wasserstoff durch Chlor vertreten ist (Regnault, Malaguti). Hierbei bildet sich Anderthalbchlorkohlenstoff C_4Cl_6.

Das Chlorelayl $C_4H_4Cl_2$ mit überschüssigem Chlor dem Sonnenlichte ansgesetzt giebt gleichfalls den Anderthalbchlorkohlenstoff (Faraday). Ebenso in der Wärme (Liebig).

C. Das der Kohlensäure entprechende Chlorid C_2Cl_4 erhielt Dumas durch Chloriren des Sumpfgases C_2H_4 im Sonnenlichte, und Kolbe, indem er Chlorgas mit Schwefelkohlenstoff zusammen durch ein glühendes Rohr trieb.

Diese höheren Chlorkohlenstoffe verwandeln sich, wenn man sie durch ein glühendes Rohr treibt, in Einfach-Chlorkohlenstoff. Der Einfach-Chlorkohlenstoff nimmt, mit Chlor dem Sonnenlichte ausgesetzt, Chlor auf und verwandelt sich in Anderthalbchlorkohlenstoff (Faraday).

D. Mit dem Stickstoffe verbindet man den Kohlenstoff zu Cyan, wenn man thierische, also aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff bestehende Substanzen mit starken Basen in eisernen Gefässen schmilzt. Es entsteht dann Blutlaugensalz.

Ebenso bildet sich Cyan, wenn man stickstoffhaltige Körper mit Kalium zusammen erhitzt, Lassaigne's Stickstoffprobe.

Ammoniak mit glühenden Kohlen in Berührung bildet Cyan (Trommsdorff, Clouet, Langlois, Bonjour), später von Kuhlmann und Langlois weiter untersucht. Treibt man Ammoniak (oder Salmiakdampf Scheele) über ein glühendes Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali, so erhält man Cyankalium.

Ferner bildet sich Cyan, wenn man Kohlenoxydgas und Ammoniakgas mit einander durch ein glühendes Rohr treibt (Kuhlmann).

XV. NITROGENIREN, STICKSTOFFEN.

A. **Directe Verbindung des Stickstoffs.** Bis zum Jahre 1857 war man der Ansicht, der Stickstoff vermöge sich unter keiner Bedingung

direct mit einem Elemente zu verbinden, es sei denn etwa mit Kohle bei der oben S. 104 beschriebenen Cyanbildung. Die Frage, ob der Stickstoff fähig sei, aus dem elementaren Zustande in schon vorhandene Verbindungen einzutreten, war seit De Saussure's Zeiten bis heute bezüglich der Vegetation wiederholt Gegenstand lebhaften Streites. Bei alledem blieb die Frage schwebend, keine von den Thatsachen, welche von den Beobachtern der Vegetationsverhältnisse bis jetzt gefunden und als ein Beweis für die Aufnahme von Stickstoff hingestellt wurden, kann bei strengerer Prüfung als die Frage erledigend angesehen werden, und keine einzige der Chemie bekannte Thatsache unterstützte die Annahme einer directen Stickstoffassimilation.

Um so überraschender musste es daher den Chemikern sein, als Wöhler gemeinschaftlich mit Deville 1857 darthat, dass das Titan den Stickstoff unmittelbar und so reichlich wie andere Metalle den Sauerstoff bei Glühhitze absorbirt.

Wöhler hatte bereits 1849 (*Nachr. v. d. königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 12. Novbr. 1849*) die Entdeckung gemacht, dass das bis dahin für Titan gehaltene kupferrothe Metall Stickstofftitan-Cyantitan $TiC_2N + 3\ Ti_3N$ sei. Derselbe erkannte ferner, dass das kupferrothe Metall, das sich beim Erhitzen von Titanchloridammoniak in einem Strome von Ammoniak im Glasrohre als Spiegel anlegt und bis dahin für reines Titan gehalten wurde, Stickstofftitanverbindungen seien, von denen er folgende TiN, Ti_3N_2 und Ti_5N_3 darstellte.

Bei einer, später von Wöhler mit H. Sainte Claire Deville gemeinschaftlich angestellten Untersuchung (*Nachr. v. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1857. No. 17. S. 237.*) stellte es sich heraus, dass das Stickgas von glühendem Titanmetall direct absorbirt wird, dass das graue Metall dabei jene bekannte kupferrothe Farbe annimmt und nun eine Stickstofflegirung darstellt, die beim Glühen mit Kalihydrat reichlich Ammoniak bildet.

Diese Entdeckung hat die besondere Wichtigkeit, uns zu der geringen Anzahl von Mitteln, die wir haben, um Elemente zu zusammengesetzten Radicalen zu vereinigen, ein neues und wesentliches darzubieten, insofern hier das Ammoniak direct aus dem elementaren Stickstoffe erzeugt wird.

Bald nach Veröffentlichung der vorstehenden Thatsachen machten Wöhler und Deville (s. *Nachr. v. d. G. A. Universität und der königl. Ges. d. W. zu Göttingen 1857. No. 23. S. 325*) die Entdeckung, dass weissglühendes Bor ebenso wie Titan den Stickstoff der Atmosphäre absorbirt und weisses Stickstoffbor liefert. Wir haben also bereits zwei Elemente, welche den Stickstoff der Atmosphäre direct absorbiren. Das Stickstoffbor liefert nun ebenso wie Stickstofftitan, wenn es mit Kalihydrat geglüht wird, Ammoniak.

B. **Stickstoffen durch Erhitzen in Stickoxydgas.** Das Bor verbrennt in Stickoxydgas zu Borsäure und Stickstoffbor (Wöhler 1858).

C. **Stickstoffen durch Erhitzen mit Ammoniak.** Das Bor,

wenn es in Ammoniakgas erhitzt wird, scheidet den Wasserstoff ab und hinterlässt Stickstoffbor (Wöhler und Deville).

Beim Erhitzen von manchen Metalloxyden und Metallchloriden oder der Verbindungen von Metallchloriden mit Ammoniak in einem Strome von Ammoniakgas verbindet sich unter Bildung von Wasser und Salzsäure das Metall mit dem Stickstoffe.

Quecksilberoxyd bis 150° in einem Strome von Ammoniakgas erhitzt, giebt Stickstoffquecksilber NHg_3 (Plantamour).

Chromchlorid liefert Chromstickstoff N_2Cr_3 (Schrötter).

Wolframchlorid $WoCl_2$ absorbirt das Ammoniakgas unter Erhitzen, nach Abtreiben des Salmiaks durch schwaches Feuer erhält man die Verbindung $2\ NWo + Wo,NH_2$ (Wöhler).

Titansäure TiO_2 in Ammoniakgas stark geglüht, liefert Einfach-Stickstofftitan NTi (Wöhler).

Titanchloridammoniak in einem Strome von Ammoniak erhitzt, giebt kupferfarbenes Stickstofftitan $3\ TiN + Ti_3N = Ti_6N_4$ (Wöhler).

Bei dem folgenden Verfahren ist es im Grunde dieselbe Reaction, wie bei dem vorigen, welche die Verbindung des Stickstoffs mit Metallen bedingt.

Flüchtige trockne Metallchloride nämlich kann man stickstoffen, wenn man sie in das zugeschmolzene Ende eines Glasrohrs und davor Salmiakstücken legt und dann das Metallchlorid und den Salmiak erhitzt, so dass ersteres dampfförmig mit Salmiakdampf in Berührung kommt. Auf diesem Wege erhält man aus Wolframchlorid, Molybdänchlorid das Stickstoffwolfram und Stickstoffmolybdän (Wöhler).

An das Verfahren, aus Ammoniak stickstoffhaltige Körper zu erzeugen, knüpfen sich die Methoden zur Erzeugung organischer Basen an. Mehrere der künstlich dargestellten organischen Basen sind in der That solcher Natur, dass die Methoden, nach welchen sie erzeugt werden, unter das Capitel Stickstoffen aufgenommen werden könnten. Wenn man z. B. aus Ammoniak Trimethylamin erzeugt, so bleibt vom Ammoniak nichts weiter als der Stickstoff in dem neuentstandenen Körper. Da diese Körper aber bestimmten Typen angehören, so werden jene Methoden erst im VII. Capitel abgehandelt.

XVI. HYDROGENIREN.

Der freie Wasserstoff verbindet sich nur mit wenigen Elementen. Mit Sauerstoff beim Entzünden und durch Vermittlung von Platinschwamm.

Mit Chlor im Sonnenlichte. Mit Chlor, Iod (Gay-Lussac) und mit Brom (Balard) beim Erhitzen der Gemenge vom Wasserstoff mit diesen Elementen bis zum Glühen, indem man jene Elemente in Gasgestalt mit Wasserstoff zusammen durch ein glühendes Rohr treibt.

Durch Vermittlung von porösen Substanzen wird die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Chlor, dem Iod und Brom gleichfalls bedingt.

Die Verbindungen des Wasserstoffs mit anderen Elementen bewerkstelligt man dadurch, dass man dieselben im Ausscheidungsmomente mit Wasserstoff zusammentreffen lässt. Auf diesem Wege geht er Verbindungen mit allen Metalloiden und vielen zusammengesetzten Körpern ein.

Unter den Metallen ist es das Kupfer, welches mit Wasserstoff eine Verbindung eingeht. Man erhält sie, wenn Kupfervitriollösung mit unterphosphoriger Säure auf 70° erwärmt wird, als Cu_2H (Wurtz). Auch bei der Elektrolyse einer etwas angesäuerten Kupfervitriollösung durch einen mässigen Strom; es scheidet sich hierbei an der negativen Elektrode als ein schwarzbrauner Niederschlag aus (Poggendorff).

Auf eigenthümliche Weise hydrogenirend wirken desoxydirende Mittel auf einige organische Körper:

Indigblau $C_{16}H_5NO_2$ wird in alkalischen Flüssigkeiten, durch Eisenvitriol, Schwefelwasserstoff, Schwefelarsen, Traubenzucker, besonders durch Zinnoxydul umgewandelt in Indigweiss $C_{32}H_{12}N_2O_4$.

Azobenzol $C_{12}H_5N$ mit Schwefelwasserstoff behandelt giebt Benzidin $C_{12}H_6N$.

Alloxan $C_8H_2N_2O_8$ wird durch Schwefelwasserstoff übergeführt in Alloxantin $C_{16}H_4N_4O_{14}$.

Chinon $C_{12}H_4O_4$ geht bei Behandlung mit schwefliger Säure, Zinnchlorür, Tellurwasserstoff oder Selenwasserstoff über in Hydrochinon $C_{12}H_6O_4$.

Diese Wirkungen werden bisweilen als Reductionen betrachtet, was sie doch nicht sind, die Veränderung liegt in einer Wasserstoffaufnahme begründet.

Indigblau. — Indigweiss.
$$2 \cdot (C_{16}H_5NO_2) + H_2 = C_{32}H_{12}N_2O_4$$
Azobenzol. — Benzidin.
$$2 \cdot (C_{12}H_5N) + H_2 = C_{24}H_{12}N_2$$
Alloxan. — Alloxantin.
$$2 \cdot (C_8H_2N_2O_8) + H_2 - 2\,HO = C_{16}H_4N_4O_{14}$$
Chinon. — Hydrochinon.
$$(C_{12}H_4O_4) + H_2 = C_{12}H_6O_4.$$

XVII. VERBINDEN VON METALLEN MIT METALLEN UND RADICALEN.

I. Legiren, Verbinden von Metallen mit Metallen.

A. Metalle von nicht weit auseinanderliegenden Schmelzpunkten lassen sich meist ohne Weiteres durch Zusammenschmelzen abgewogener Mengen in bestimmten Verhältnissen zu einer Legirung vereinigen.

Liegen die Schmelzpunkte zweier Metalle weit auseinander, so ist es oft schwierig, Legirungen derselben von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten. Erhitzt man das strengflüssigste zuerst, und bringt das leichtflüssige dazu, so entsteht bisweilen durch plötzliche Erhitzung heftiges Kochen mit Explosion, so z. B., wenn man zu flüssigem Gold Zink hinzubringt. Erhitzt man das leichterflüssige zuerst, so oxydirt bis dahin,

wo das strengflüssige schmilzt, schon ein Theil des ersteren. In solchen Fällen ist nothwendig, durch einen Fluss, durch Kochsalz oder Borax, oder durch Kohlenpulver der Oxydation vorzubeugen.

B. Legirungen von streng- und leichtflüssigen Metallen stellt man häufig so dar, das man das leichtflüssige als Oxyd oder kohlensaures Oxyd mit Kohle und dem strengflüssigen zusammen erhizt, wobei in dem Maasse, als das Oxyd reducirt wird, das ausgeschiedene Metall mit dem strengflüssigen zusammenschmilzt. Kupfer und Galmei liefern auf solche Weise Messing. Ebenso wurde auch von Vauquelain das Antimonkalium gewonnen, indem er Weinstein und Antimon mit einander im bedeckten Tiegel glühte. Die Weinsäure verkohlt, reducirt dabei das Kali, und dieses schmilzt nun sogleich mit dem Antimon zusammen.

C. Die Amalgame, d. h. Quecksilberlegirungen, sind zum Theil auf eigenthümliche Weise dargestellt. Durch Erhitzen von Quecksilber mit anderen Metallen erhält man allerdings die Amalgame mehrerer Metalle, aber nicht immer ohne bedeutenden Verlust an Quecksilber, weil eben die Differenz im Schmelzpunkte zwischen Quecksilber und den übrigen Metallen stets sehr gross ist. Im Momente der Vereinigung des Quecksilbers mit dem anderen Metalle wird oft so viel Wärme frei, dass die geschmolzene Masse durch plötzliche Dampfentwicklung explosionsartig umhergeschleudert wird.

Eigenthümliche Methoden der Art, welche das Amalgam auf nassem Wege liefern, sind die nächstfolgenden:

a) Man bringt die Lösungen von Chloriden, z. B. Salmiak, Chlorbarium, Chlornatrium, Chlorstrontium oder ein Oxyd mit wenig Wasser und Quecksilber zusammen in ein Gefäss und schaltet die Flüssigkeiten in den Kreis der Batterie ein. Der +Pol der Batterie taucht in die Lösung, der —Pol in das Quecksilber. Schliesst man nun die Kette, so legirt sich das an der Quecksilberoberfläche reducirte Metall mit dem Quecksilber. Auf diesem Wege stellten Berzelius und Poutin im Juni 1808 zuerst die Amalgame vom Ammonium, Barium, Calcium, Strontium dar.

b) Eine Abänderung dieses Verfahrens ist folgendes. Man macht aus Ammoniaksalzen, Barythydrat, oder kohlensaurem Baryt, kohlensaurem Kali, kohlensaurem Natron, oder deren Hydraten mit wenig Wasser einen Teig, aus diesem formt man ein Schälchen, das auf eine Platinplatte gestellt wird, die man mit dem +Pole der Batterie in Verbindung bringt, die Höhlung des Schälchens füllt man mit Quecksilber, taucht in dieses den —Pol der Batterie und schliesst die Kette. Man erhält auf diesem Wege gleichfalls die Amalgame der Alkalien und alkalischen Erden, des Ammoniums (Seebeck, Davy 1808).

Noch leichter erreicht man nach Davy dasselbe Resultat folgendermaassen:

c) Man bereitet zunächst Kalium- oder Natriumamalgam, indem man diese Metalle unter Steinöl mit Quecksilber erwärmt bis sie zusammenschmelzen, oder indem man in der Reibschale Quecksilber mit kleinen Mengen Natrium oder Kalium zusammenreibt.

Wirft man solches Kalium- oder Natriumamalgam in Salmiaklösung, so erhält man:

Ammoniumamalgam (Davy, *Philosoph. Transact. 1808. p. 353*).

Nach diesem Verfahren sind später viele andere Amalgame, die man durch directes Zusammenbringen und Erhitzen gar nicht oder doch nur schwierig erhalten kann, dargestellt worden.

Die Lösungen der Chlorüre vom Barium, Calcium, Strontium, Iridium, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan liefern (nach Böttger) sämmtlich die entsprechenden Amalgame.

Palladiumoxydulsalze werden durch Quecksilber allein schon reducirt, wobei das Palladium sich in dem überschüssigen Quecksilber löst (Wollaston).

d) Eine nicht geringe Anzahl von Metallen vereinigen sich mit Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sie nur lange genug mit demselben in Berührung bleiben und vollständig in gehörige Berührung damit gebracht werden. Man macht davon im Grossen praktische Anwendung.

Goldhaltige und silberhaltige Erze, die durch mechanische Arbeit und Rösten mit Kochsalz und Vitriolen und darauf folgendes Schütteln mit metallischem Eisen und Wasser so vorbereitet sind, dass sie das Gold und Silber regulinisch als feines Pulver eingemengt enthalten, treten diese Metalle an Quecksilber ab, wenn man dieses dem Erzschlamme einverleibt. Die gerösteten und chlorirten Erze bringt man (in Freiberg) mit Wasser, Eisenstücken und einer hinreichenden Menge Quecksilber zusammen in Tonnen, welche um ihre Achse umlaufen. Nach hinlänglicher Berührung schlämmt man das Erz ab und sammelt das Quecksilber wieder, worin das Gold und Silber nun gelöst enthalten ist. Man presst es durch Leder, wobei festes silberreiches Amalgam als Pressrückstand bleibt, während silberarmes Quecksilber durch das Leder hindurchgeht.

Das erstere wird in geschlossenen gusseisernen Röhren erhitzt, um das Quecksilber abzutreiben. Das letztere wird beim nächstfolgenden Amalgamiren wieder angewandt.

Die meisten bekannten Legirungen sind durch Zusammenschmelzen der Metalle erhalten worden. Es legirt sich bei irgend einer der angegebenen Methoden:

Osmium mit Gold, Platin, Iridium, Kupfer, Quecksilber.

Ruthenium mit Iridium und Osmium (natürlich vorkommend).

Iridium mit Platin, Gold, Silber, Kupfer, Blei, Zinn, Quecksilber.

Rhodium mit Gold, Silber, Kupfer, Stahl, Blei, Wismuth, Quecksilber.

Palladium mit Platin, Kupfer, Quecksilber, Nickel, Eisen, Stahl, Blei, Zinn, Zink.

Platin mit Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Eisen, Blei, Zinn, Wismuth, Cadmium, Zink, Vanadium, Molybdän, Wolfram, Kalium, Natrium, Barium.

Gold mit Silber, Kupfer, Quecksilber, Nickel, Kobalt, Eisen, Blei,

Zinn, Zink, Wismuth, Antimon, Arsen, Mangan, Molybdän, Wolfram, Kalium, Natrium.

Silber mit Quecksilber, Kupfer, Nickel, Eisen (nimmt sehr wenig Silber auf), Blei, Zinn, Wismuth, Zink, Wolfram, Molybdän, Barium, Kalium, Natrium.

Quecksilber mit Kupfer, Nickel, Eisen (schwierig), Blei, Kadmium, Zinn, Zink, Wismuth, Natrium, Kalium, Ammonium, Platin, Kobalt, Magnesium, Aluminium, Strontium, Barium, Lithion.

Kupfer mit Nickel, Kobalt, Schmiedeisen, sehr schwierig mit kohlenhaltigem Eisen, Blei, Zinn (Bronze), Kadmium, Zink (Messing), Wismuth, Mangan, Molybdän, Wolfram, Barium? Kalium.

Nickel mit Kobalt, Eisen, Blei (schwierig), Zinn, Zink, Wismuth, Antimon, Arsen.

Kobalt mit Eisen, Zinn, Zink.

Eisen mit Blei (schwierig), Zink (schwierig), Wismuth, Mangan, Uran, Molybdän, Tantal, Titan? Silicium, Kalium.

Blei mit Zinn, Zink, Wismuth, Molybdän, Wolfram, Kalium, Natrium.

Zinn mit Zink, Wismuth, (Molybdän, Wolfram?) Barium, Natrium, Kalium.

Kadmium mit Zink, Zinn, Blei.

Zink mit Wismuth, Aluminium, Natrium, Kalium.

Wismuth mit Natrium, Kalium.

Mangan mit Chrom, Tantal.

Uran mit Tantal.

Kalium, Natrium, Lithium und überhaupt die leichten Metalle legiren sich unter einander wohl alle.

Das Aluminium legirt sich mit Zink, Stahl (Wollaston im Wootz) Eisen, Kupfer, Blei, Silber.

II. Verbinden von Metallen und Radicalen.

Alle bis jetzt bekannten Verbindungen von stickstofffreien Radicalen mit Metallen sind 1850 und später (vergl. oben den Zusatz zum Kakodyl) und zwar im Grunde nach einem und demselben Verfahren, das von A. W. Hofmann zur Darstellung des Aethylamins, Methylamins etc., von Frankland zur Darstellung des Zinkäthyls, von Löwig und Schweizzer zur Darstellung des Stibäthyls angewandt wurde, erhalten worden.

Man behandelt die Chlor-, Iod-, Bromverbindungen der organischen Radicale mit dem Metalle, das sich damit verbinden soll, oder mit einer Kalium- oder Natriumlegirung desselben.

Die Iod- und Bromverbindungen haben sich dabei geeigneter gezeigt als die Chlorverbindungen.

Zu diesem Verfahren gesellt sich noch das des Ausfällens eines in solcher Verbindung vorhandenen Metalls durch ein stärker positives. Versuche der Art wurden 1858 zuerst in Bunsen's Laboratorio von Wanklyn ausgeführt.

Bei der Behandlung von Iodäthyl, Iodmethyl, Iodamyl etc. mit Metallen oder Legirungen der Metalle schliesst man die Substanzen mit einander in evacuirte Glasröhren ein und setzt sie längere Zeit einer erhöhten Temperatur aus. Nach vollendeter Reaction, bei welcher sich Iodmetall und das metallhaltige Radical oder die Iodverbindung des metallhaltigen Radicals bildet, destillirt man die Flüssigkeiten in mit Wasserstoff gefüllten Räumen, weil sie sich an der Luft rasch oxydiren, was oftmals bis zum Entzünden sich steigert.

Bei der Zersetzung des Iodmethyls durch Zink bildet sich in dem Zersetzungsrohre ein krystallinischer fester Körper, während der Raum darüber sich mit Methylgas anfüllt. Nach dem Entlassen dieses Gases und der Destillation des Rückstandes in mit Wasserstoffgas gefüllten Destillirgefässen, geht das selbstentzündliche Zinkmethyl als eine Flüssigkeit über. Ebenso erhält man Zinkäthyl und Zinkamyl. (Frankland, *Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII. S. 171* und *Bd. LXXIV. S. 41.*) Alle diese Verbindungen entstehen nach folgender Gleichung:

$$C_2H_3I + 2\,Zn = ZnI + C_2H_3,\ Zn,$$
$$C_4H_5I + 2\,Zn = ZnI + C_4H_5,\ Zn,$$
$$C_{10}H_{11}I + 2\,Zn = ZnI + C_{10}H_{11},\ Zn.$$

Quecksilber mit Iodmethyl dem Sonnenlichte ausgesetzt geben nach Franklaed (1853)

$$\text{Quecksilbermethyljodid}\ \left.\begin{matrix}C_2H_3\\Hg_2\end{matrix}\right\}I.$$

Die Alkalien wandeln dieses Iodid in das Oxyd um.

Löwig, der bereits 1850 gemeinschaftlich mit Schweizer das Stibäthyl gewonnen hatte, setzte die Versuche zur Darstellung der metallhaltigen Radicale in den folgenden Jahren fort, und es wurden in seinem Laboratorio noch mehrere derartige Körper, nämlich Stannäthyle, Stannamyle, Plumbäthyle, Bismäthyle erhalten.

Die Legirung von 6 Theilen Zinn mit 1 Theil Kalium liefert, wenn man sie mit Iodäthyl behandelt, mehrere Stannäthyle. Ihre Zusammensetzung ist nach Strecker's Vermuthung:

Stannäthyle.	Iodverbindungen	entsprechend den Oxyden.	
$Sn_2(C_4H_5)$	Sn_2, C_4H_5I	$Sn_2O_2,$	Löwig 1852.
$Sn_2(C_4H_5)_2$	$Sn_2,(C_4H_5)_2I_2$	$Sn_2O_4,$	
$Sn_2(C_4H_5)_3$	$Sn_2,(C_4H_5)_3I$	$Sn_2O_4.$	

Frankland stellte später das Stannäthyliodid C_4H_5SnI auch durch Behandeln von Iodäthyl mit Zinnfolie dar, indem er die mit einander in Berührung gebrachten Körper dem Sonnenlichte, namentlich den durch einen Hohlspiegel concentrirten Strahlen aussetzte. Frankland 1853.

Lässt man Iodäthyl auf Wismuth einwirken, so erhält man

$$\text{Bismäthyl Bi}\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$$ Löwig und später Breed 1852.

In demselben Jahre wurden auch von Cahours und Riche die fol-

genden Stannmethyle durch Erhitzen von Zinn und Iodmethyl auf 150 bis 180° dargestellt.

Iodstannmethyl	C_2H_3SnI	CAHOURS und
und Iodbistannmethyl	$(C_2H_3Sn)_2J$	RICHE 1853.

Iodäthyl wirkt auf die Legirung von 1 Th. Natrium und 6 Th. Blei lebhaft ein, es entstehen mehrere Plumbäthyle. Darunter vorzugsweise:

das Plumbäthyl	$Pb_2(C_4H_5)_3$.	LÖWIG 1854.
Das Oxyd desselben ist	$Pb_2(C_4H_5)_3O$.	

und bildet mit Säuren Salze.

Endlich wurden auch in LÖWIG's Laboratorio von GRIMM 1854 die Stannamyle

Stannamyl	$Sn\ C_{10}H_{11}$,
Bistannamyl	$Sn_2\ C_{10}H_{11}$,
Methylenstannamyl	$Sn_2(C_{10}H_{11})_2$,
Methstannamyl	$Sn_2(C_{10}H_{11})_3$,
Methstannbiamyl	$Sn_2(C_{10}H_{11})_4$

bei Behandlung von Zinnkalium mit Iodamyl erhalten.

Den in Vorstehendem angeführten Methoden zur Darstellung metallhaltiger Radicale schliesst sich die folgende neuere an.

WANKLYN behandelte (1858) in BUNSEN's Laboratorio Zinkäthyl mit Natrium, in der Absicht, das Zink durch Natrium auszufällen; der Versuch hatte Erfolg, es entstand unter Abscheidung von metallischem Zink zuerst eine krystallinische Verbindung von Zinkäthyl und Natriumäthyl, die sich in überschüssigem Zinkäthyl löste. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII. S. 125.*)

Mehrere dieser metallhaltigen Radicale lassen sich unter die Typen der Ammoniumbasen bringen; da wir indessen bis jetzt keine weitere Berechtigung dazu haben, die Metalle als Stickstoffvertreter anzusehen, so dürfen nur die oben an ihrem Orte abgehandelten antimon-, arsen-, phosphorhaltigen Basen mit den stickstoffhaltigen in eine Kategorie gebracht werden.

II. CAPITEL.

Dieses Capitel handelt von den Reductionsmethoden. Der Ausdruck Reduciren wird vorzugsweise zur Bezeichnung der Operationen gebraucht, durch welche die Metalle aus ihren Erzen, worin sie meist als Schwefelverbindungen und Sauerstoffverbindungen enthalten sind, in den regulinischen Zustand übergeführt werden, nicht minder häufig aber auch für die Herstellung von Metallen und Metalloiden aus Chlor-, Iod- und Bromverbindungen. Reduciren heisst denn schliesslich nichts Anderes, als einer Verbindung ein Element entziehen, dieses gewinnen und die damit verbundenen entfernen, und es lässt sich folglich der Ausdruck auf jedes Element mit gleichem Rechte anwenden. Die Reductionsmethoden bilden den Gegensatz zu den im ersten Capitel abgehandelten Verbindungsmethoden.

I. REDUCIREN DER METALLOIDVERBINDUNGEN.

A. Darstellung des Wasserstoffs und Sauerstoffs aus den Oxyden des Wasserstoffs. Das Wasserstoffsuperoxyd zerfällt schon an und für sich leicht in Wasser und Sauerstoff (Thenard 1818). Das Wasser zerlegt man durch Elektrolyse gerade auf in 2 Maass Wasserstoff und 1 Maass Sauerstoff (Nicholson und Carlisle 1800).

Wollte man den Wasserstoff aus anderen Verbindungen herstellen, so würde man dieselben zunächst so behandeln, dass der Wasserstoff in Wasser verwandelt wird, und dieses zerlegen. Organische Körper wären zu diesem Zwecke zu verbrennen.

B. Darstellung von Schwefel, Selen, Tellur. Diese Elemente lassen sich aus ihren Verbindungen mit Alkalimetallen gewinnen. Selenkalium und Tellurkalium der Luft ausgesetzt, scheiden Selen und Tellur aus. Aus der Lösung selenigsaurer und tellurigsaurer Salze scheidet schweflige Säure Selen und Tellur aus:

$SeO_2 + 2\,SO_2 = Se + 2\,SO_3$ Berzelius,

$TeO_2 + 2\,SO_2 = Te + 2\,SO_3$ Wehrle, Berzelius.

Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff, Tellurwasserstoff zersetzen sich in wässriger Lösung an der Luft auch durch geringe Mengen Chlor und scheiden den Schwefel, das Selen, das Tellur aus. Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zerfallen gerade auf in Schwefel und Wasser:

$$SO_2 + 2\,HS = 2\,HO + S_3.$$

Hätte man die Absicht, aus Verbindungen des Schwefels, Selens, Tellurs diese Metalloide zu gewinnen, so könnte man also durch die Verbindungen derselben mit den Alkalimetallen, welche beim Auflösen in Säuren HS, HLe, HTe entwickeln, dahin gelangen.

Die Verbindung kann ohne Weiteres zur Herstellung dieses Materials geeignet sein; ist sie es nicht, so ist sie durch Glühen mit kohlens. Natron und Salpeter so zu behandeln, dass man eine Schmelze erhält, aus der selensaures, tellursaures, schwefelsaures Alkali gewonnen werden kann. Dieses lässt sich dann durch Reduction mittels Kohle in die erforderliche Verbindung

$$KSe,\ KTe,\ KS$$

verwandeln. Durch Auflösen des tellursauren, selensauren Alkali's in Salzsäure und Kochen würden Selen- und Tellursäure in selenige und tellurige Säure übergehen, welche man dann frei machen oder auch ohne Weiteres durch schweflige Säure zersetzen könnte.

C. Darstellung des Phosphors, Arsens, Antimons. Aus den Oxyden können alle drei durch Kohle bei mehr oder weniger hoher Temperatur reducirt werden. Das Arsen und Antimon werden leicht reducirt. Zur Reduction der Phosphorsäure mischt man den sauren phosphorsauren Kalk mit Kohlenpulver, und erhitzt diese Mischung in irdenen Retorten bis zum Glühen. Verbindungen dieser drei Metalloide mit anderen Metalloiden oder Metallen müssten, falls sie unmittelbar die Reduction durch einfachere Methoden nicht gestatten, zuerst so behandelt werden, dass jene Metalloide in Oxyde übergehen, was unter allen Umständen beim Glühen mit kohlens. Natron und Salpeter geschehen würde. Die Säuren wären dann durch einen Scheidungsprocess von den übrigen Körpern, die entfernt werden sollen, zu trennen und mittels Kohle zu reduciren.

D. Darstellung des Chlors, Iods, Broms. Die Oxyde dieser Körper bilden mit Alkalien Salze, welche beim Glühen in Chlor-, Iod-, Brommetall und Sauerstoff zerfallen. Alle übrigen Verbindungen, aus denen Chlor, Iod, Brom isolirt werden sollen, lassen sich durch Behandeln mit Kali, Natron, nöthigenfalls durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, so umgestalten, dass man gleichfalls Chlornatrium, Iodnatrium, Bromnatrium erhält. Durch Wechselzersetzung dieser Salze mit Silbersalzen kann in Wasser und Säuren unlösliches Chlor-, Iod-, Bromsilber gewonnen werden.

Die Chlor-, Iod-, Bromalkalien geben bei der Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein freies Chlor, Iod, Brom aus.

Das Fluor überträgt man aus der Verbindung, aus der es dargestellt werden soll, auf Silber oder Blei und zerlegt dieses in Gefässen aus Flussspath durch Chlor.

F. Den Kohlenstoff kann man aus der Kohlensäure durch Glühen von Kalium in dem trocknen Gase derselben, sowie durch Zusammenschmelzen von Phosphor oder Bor mit kohlensaurem Kali gewinnen.

G. Das Bor ist zuerst durch Reduction der Borsäure mittels Kalium, dann durch Zerlegen des Fluorbors mittels Kalium gewonnen. Alle Verbindungen, aus denen man das Bor darstellen wollte, hätte man zunächst so zu behandeln, dass man Borsäure oder Fluorbor erhielte, worauf diese Verbindungen in der angegebenen Weise zu zerlegen wären.

G. Das Silicium kann aus Fluorsilicium und Chlorsilicium mittels Natrium reducirt erhalten werden. Siliciumhaltige Körper, aus denen das Metalloid gewonnen werden sollte, wären zunächst so zu behandeln, dass das Silicium zu Kieselsäure oxydirt wird. Diese liefert bei der Destillation mit Flussspath und Schwefelsäure Fluorsilicium, beim Glühen mit Kohle in einem Strome von Chlor Chlorsilicium, welche Körper dann, wie angegeben, zerlegt werden müssten. (S. a. w. unten Reduciren durch Aluminium.)

I. Den Stickstoff erhält man aus Verbindungen dadurch, dass man dieselben zuerst in Ammoniak oder Stickstoffoxyde umsetzt. Salpetersaure und salpetrigsaure Salze der Alkalien liefern bei starkem Glühen Sauerstoff und Stickstoff. Salpetrigsaures Ammoniak zerfällt beim Glühen gerade auf in Stickgas und Wasser. Ammoniakgas durch ein glühendes Rohr geleitet zerfällt in Wasserstoff und Stickstoff.

II. REDUCIREN DER METALLVERBINDUNGEN.

Die Operation, durch welche ein Metall aus einer gegebenen Verbindung desselben mit einem Metalloide abgeschieden und im regulinischen Zustande gewonnen wird, heisst Reduciren des Metalls. Der Ausdruck kann auf jede Verbindung eines Metalls mit allen den sechzehn Metalloiden ausgedehnt werden, meist aber beschränkt man ihn auf die Darstellung eines Metalls;

1) aus den Oxyden,
2) aus den Salzen,
3) aus den Verbindungen mit Chlor, Iod, Brom, Fluor,
4) Aus den Schwefel-, Selen-, Tellurverbindungen.

Bald eignet sich zur Gewinnung des Metalls irgend eines seiner Oxyde, bald eine Chlorverbindung besser, und es ist daher oft nothwendig, behufs der Darstellung eines Metalls ein gegebenes Oxyd nach einem Chlorirverfahren in ein Chlormetall zu verwandeln und mit diesem erst die Reduction vorzunehmen, bald hat man umgekehrt vor der Reduction eine gegebene Chlorverbindung in ein Oxyd umzusetzen.

Dasselbe gilt von den Schwefel-, Selen-, Tellurverbindungen, welche man vor der Reduction häufig erst einer Umsetzung, sei es in Oxyde oder Chloride, unterzieht. Der Röstprocess, dem man die Schwefelmetalle auf den Hütten unterwirft, hat den Zweck, das Schwefelmetall in Oxydsalze und so viel als möglich in Oxyd und Metall umzusetzen.

Da die kohlensauren Salze der Oxyde, die Chlor-, Iod-, Brom-,

Fluorverbindungen im Allgemeinen zur Reduction sehr geeignete Formen sind, so braucht nur darauf hingewiesen zu werden, dass die übrigen Metalloide: Schwefel, Selen, Tellur, ferner Phosphor, Arsen, Antimon, und Kohle, Bor, Silicium, wenn ihre Verbindungen, sei es z. B. durch Königswasser oder durch Schmelzen mit kohlens. Natron und Salpeter, oxydirt werden, in Säuren übergehen, die durch einen Scheidungsprocess vom Metall, mit welchem sie verbunden waren, getrennt werden können. Durch eine solche Trennung wird dann die gegebene Metallverbindung in eine zur Reduction geeignete Form umgewandelt.

Auch durch Chloriren auf trocknem Wege kann dieses Resultat häufig erreicht werden, indem jene Metalloide als flüchtige Chlorverbindungen von dem Metalle abgetrieben werden, wobei das Metall als Chlorid zurückbleibt, das nach einer der unten angegebenen Methoden dann reducirt werden kann.

Die Verbindungen der Metalle mit Stickstoff geben beim Glühen mit Kalihydrat den Stickstoff als Ammoniak aus und gehen dabei in Oxyd über, die Verbindungen endlich des Wasserstoffs mit Metallen kommen kaum in Betracht, das Kupferhydrür ist die einzige bekannte Verbindung der Art.

Nach diesen allgemeinen Vorbemerkungen über Reduciren von Metalloid- und Metallverbindungen folgen hiermit die Methoden.

A. Reduciren durch blosses Erhitzen. Die Oxyde von Quecksilber, Silber, Gold, Platin lassen schon bei mässigem Erhitzen oder schwachem Glühen, den Sauerstoff entweichen. Das Palladium oxydirt sich bei schwachem Erhitzen an der Luft, wenn auch schwierig. Das Oxyd wird bei starkem Glühen wieder reducirt. Die Oxyde vom Rhodium werden bei starkem Glühen auch reducirt, bei schwachem Glühen an der Luft oxydirt sich das Metall. Die niederen Iridoxyde ertragen die Hitze bis zur Rothgluth, bei der Schmelzhitze des Silbers zerfallen sie in Metall und Sauerstoff. Das Ruthenium verliert den Sauerstoff weder bei Rothgluth noch bei Weissgluth. Osmium verflüchtigt sich als Osmiumsäure.

Alle übrigen Metalloxyde können nicht durch blosses Erhitzen reducirt werden. Vom Nickel hat Richter zwar angegeben, dass es im Porcellanofen reducirt werde, die Reduction wird hier aber offenbar durch das Kohlenoxydgas das in dem Ofenraume sich befindet, bewerkstelligt.

Die Hyperoxyde verlieren beim Erhitzen für sich Sauerstoff. Manganhyperoxyd wird dabei zu Manganoxydoxydul, Bleihyperoxyd zu Oxyd, Silberhyperoxyd zu Metall reducirt. Das Nickelsesquioxyd wird zu Oxyd NiO. Das Kobaltsesquioxyd wird zu einem nicht constanten Gemenge von Co_2O_3 und CoO reducirt.

B. Reduciren durch Erhitzen in trocknem Wasserstoff. Man bringt das Oxyd in ein Kugelrohr oder in ein gewöhnliches Glasrohr oder Porcellanrohr, setzt dieses mit einem Wasserstoffentwicklungsapparate in Verbindung, treibt erst alle Luft aus den Apparaten durch den Wasserstoff aus und glüht. Der Wasserstoff muss durch Schwefelsäure, die sich in einer Woulf'schen Flasche befindet, oder durch Chlorcalciumröhren, oder U-Röhren, die man mit durch Schwefelsäure benetzte Bimstein-

stücke gefüllt hat, vollkommen getrocknet sein. Kugelröhren erhitzt man bei quantitativen Bestimmungen über der Berzeliuslampe. Man erhält die Substanz so lange glühend oder heiss, als Wasser durch das effilirte Ende des Rohrs oder ein mittels eines Korks am Ende des Rohrs eingefügtes feines Röhrchen flüssig oder dampfförmig entweicht. Wenn die Operation fast beendigt ist und nur noch wenig Wasserdampf dem ausströmenden Wasserstoffgase beigemengt ist, so brennt das an dem effilirten Ende des Rohrs entzündete Gas ruhig fort. Man lässt im Wasserstoffstrome erkalten. Es werden reducirt von Oxyden der Metalloide:

a) tellurige Säure, selenige Säure zu Tellur, Selen. Die selen-, tellursauren Salze werden zu selenig-, tellurigsauren Salzen reducirt. Die schweflige Säure, wenn sie mit Wasserstoff gemengt durch ein glühendes Rohr getrieben wird, giebt Schwefel und Wasser;

b) die Säuren vom Arsen, Antimon, zu Arsen und Antimon;

c) Kohlensäure wird zu Kohlenoxyd reducirt;

d) die Stickstoffoxyde geben Stickstoff oder auch Ammoniak;

e) das feste Hydrat des Chlorboron wird beim Glühen in Wasserstoff reducirt und liefert Bor (Dumas).

Die Behandlung mit Wasserstoff ist besonders geeignet zur Reduction von Metalloxyden, obschon nicht alle dadurch reducirt werden können.

Sie eignet sich nicht zur Darstellung der Metalle aus den Oxyden

1. der Kaliumgruppe,
2. der Magnesiumgruppe,
3. der Calciumgruppe,
4. der Aluminiumgruppe.

Die höheren Oxyde werden hier indessen zu den niederen reducirt. Ceroxyd zu Oxyduloxyd (Berzelius).

Reducirt werden aus der Eisengruppe zu Metall die Oxyde vom Eisen, Nickel und Kobalt, sehr schwierig das Zinkoxyd.

Es werden nicht zu Metall reducirt Mangan und Uran, welche als Oxydule zurückbleiben.

Von Metalloxyden aus der Molybdängruppe werden reducirt zu Metall

die Molybdänoxyde, Molybdänsäure,
die Wolframsäure,
die Zinnoxyde,
Goldoxyde, Iridium- und Platinoxyde.

Von Metallen der 8. Gruppe werden durch Wasserstoff reducirt zu Metall:

Osmiumoxyd OsO_2 schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Osmiumsäure dagegen verdampft in Wasserstoff unzersetzt; die Reduction tritt aber ein, wenn man sie dampfförmig mit Wasserstoff zusammen durch ein glühendes Rohr treibt.

Die Oxyde vom Palladium, Ruthenium, Rhodium, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber, Quecksilber alle.

Durch vorsichtiges Erhitzen von mehreren Oxyden und Salzen gelingt es, bestimmte niedere Oxyde oder deren Salze zu erhalten. Das

oxalsaure, citron- und honigsteinsaure Silberoxyd geht, wenn es auf 100° im Wasserstoffstrome erhitzt wird, in Silberoxydulsalz über (Wöhler).

Ganz ähnlich wie die Oxyde verhalten sich die Chloride und Chlorüre der Metalle, sie liefern beim Glühen in trocknem Wasserstoff Metall, während das Chlor als Salzsäure entweicht.

Nicht reducirt werden durch Wasserstoff die Chloride der Kalium-, Calcium-, Magnesium-, Aluminiumgruppe. Aus der Eisengruppe sind es Manganchlorür und Uranchlorür, welche durch Wasserstoff gleichfalls nicht reducirt werden.

C. Reduciren durch Glühen in Kohlenwassertoffen. Statt des Wasserstoffs kann man auch die leichter darstellbaren Kohlenwasserstoffe, wie Sumpfgas, ölbildendes Gas, zum Reduciren von Oxyden anwenden. Wenn die Metalle Neigung haben, sich mit Kohlenstoff zu verbinden, so enthält das auf solchem Wege reducirte Metall häufig etwas Kohlenstoffmetall.

D. Reduciren durch Kohlenoxydgas. Das Kohlenoxydgas reducirt viele Oxyde. Da seine Darstellung aber viel umständlicher ist als die des Wasserstoffs und die Wirkung des Kohlenoxydgases jene des Wasserstoffs nicht übertrifft, so dürfte die Behandlung eines Oxyds mit Kohlenoxydgas seltener zu empfehlen sein. Man hat übrigens die Kupferoxyde, das Bleioxyd, das Zinnoxydul und Zinnoxyd, Zinkoxyd (sehr schwierig), auf diesem Wege reducirt. Eisenoxyd wird erst zu Oxyduloxyd, dann langsam zu Metall (Göbel) und Kohlenstoffeisen (Stammer). Die Kobaltoxyde werden zu Metall. Ebenso die Nickeloxyde. Ferner die Oxyde aller Edelmetalle. Mangansesquioxyd geht in Oxydul über, die schwefelsauren Salze vom Bleioxyd, Baryt, Kalk werden zu Schwefelmetall. Salpeter zu Kali und kohlensaurem Kali (Stammer).

E. Reduction durch Glühen in Aetherdampf. Metallisches Kupfer, dessen man häufig bedarf, habe ich mir gewöhnlich durch Glühen von Kupferoxyd in einem weiten Glasrohre dargestellt, an dessen einem Ende eine kleine Retorte mit Aether mittels eines Korks eingefügt ist. Man erhitzt, wenn das Kupferoxyd glüht, die Retorte, so dass ein lebhafter Aetherdampfstrom durch das Rohr geht. Diese Reduction ist viel bequemer als die durch Wasserstoffgas, weil zur Reduction von grösseren Gewichten Kupferoxyd viele Stunden lang Wasserstoff entwickelt werden muss. Gegen Ende der Reduction vertauscht man die Retorte mit einem kleinen Wasserstoffentwicklungsapparate, um das Metall in trocknem Wasserstoff erkalten zu lassen.

Wenn man dabei sehr schwaches Feuer giebt, so scheint sich kein Kohlenstoffkupfer zu bilden, und das so erhaltene Kupfer kann dann vielleicht auch als Vorlage im Verbrennungsrohre bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Körper dienen.

F. Reduciren durch Glühen mit Kohle. Beim Glühen von Oxyden und Sauerstoffsalzen mit Kohle verbindet sich der Sauerstoff mit der Kohle zu Kohlensäure und Kohlenoxyd, während das Metall frei wird. Man führt die Operation im Kleinen im Porcellantiegel, eisernen Tiegel,

in schmiedeeisernen Retorten oder Cylindern, am gewöhnlichsten im hessischen Tiegel oder Graphittiegel aus. Im Grossen dient der Hohofen, Schachtofen zum Reduciren von Metalloxyden mittels Kohle.

Sind die reducirten Körper flüchtig, so nimmt man die Reduction in der beschlagenen Retorte oder in eisernen Cylindern vor und leitet den Dampf unter Wasser, indem der Retortenhals oder ein daran befestigter Vorstoss einige Linien tief unter den Spiegel von vorgelegtem Wasser geführt wird, wie bei Phosphor.

Sind die reducirten Körper flüchtig und zersetzen sie das Wasser, wie Kalium, Natrium, so leitet man den Dampf in stark abgekühlte Vorlagen von Kupfer, die bis zu einer gewissen Höhe mit Steinöl angefüllt sind, von dessen Niveau das condensirte Metall vollkommen bedeckt bleiben muss. Bei Weitem die grössere Anzahl von Oxyden wird durch Kohle reducirt.

Wasserdampf über glühende Kohle geleitet, wird zu Wasserstoff reducirt.

Die Oxyde von Schwefel, Selen, Tellur werden erst zu niedrigen Oxyden, dann zu Metalloid. Schweflige Säure über glühende Kohle geleitet, giebt Schwefel und Kohlensäure. Die Salze der Sauerstoffsäuren dieser drei Metalloide mit Kali, Natron, Lithion, Baryt, Strontian, Kalk, werden zu Schwefel-, Selen-, Tellurmetall. Die schwefelsauren Salze der Oxyde aus der Magnesium- und Aluminiumreihe werden gar nicht oder doch nur unvollkommen auf diesem Wege zu Schwefelmetall, weil sie bei hohen Temperaturen die Säure nicht gebunden halten.

Glüht man die schwefelsauren Salze der Oxyde von Metallen der Eisen-, Molybdän- und Bleigruppe mit Kohle, so erhält man meist Schwefelmetall mit Metall in unbestimmten Verhältnissen zusammengeschmolzen, seltener eine bestimmte Schweflungsstufe.

Die Oxyde von Phosphor, Arsen, Antimon werden alle reducirt und liefern das Metalloid.

Die Kohlensäure wird durch Glühen mit Kohle zu Kohlenoxyd reducirt.

Die Säuren vom Silicium, Bor, werden nur in Verbindung mit Metallen, die damit sich legiren, und nur äusserst schwierig reducirt, eine eigentliche Reduction dieser Oxyde findet durch Kohle nicht statt.

Alle Oxyde des Stickstoffs durch ein Rohr getrieben, in welchem Kohle erhitzt wird, würden zu Stickstoff reducirt werden.

Bei den Metallen ist diese Methode vorzugsweise anwendbar, es werden dadurch reducirt die Oxyde vom:

1) Kalium und Natrium.
2) Nicht reducirt die Oxyde vom Mangnesium, der Calcium- und Aluminiumgruppe.

Die meisten Metalle der Eisengruppe werden reducirt mit Ausschluss vom Uran und Mangan; es erfordern indessen bis zum wirklichen Zusammenschmelzen wegen ihrer Strengflüssigkeit Eisen, Kobalt und Nickel eine sehr hohe Temperatur.

Was die 7. Gruppe der Metalle anbelangt, so erhält man auf diesem

Wege ohne Schwierigkeit die Metalle aus den Oxyden des Zinns, des Goldes, Iridiums, Platins, und aus allen Oxyden der Metalle der 8. Gruppe. (Das Molybdän, Wolfram, Vanadin dagegen erhält man bei Anwendung des Kohlentiegels.) Die innige Mischung des Metalloxyds mit Kohle, welche behufs der Reduction erforderlich wird, wenn dasselbe schwer reducirbar ist, bringt man häufig dadurch zu Stande, dass man ein Salz des Oxyds mit einer organischen Säure im bedeckten Tiegel verkohlt. Zur Kaliumdarstellung wendet man gern die durch Verkohlen des Weinsteins erhaltene Masse an.

Wenn die Reduction mittels Kohle eine sehr hohe Temperatur erfordert, und das Metall strengflüssig ist, so geschieht die Reduction im Kohlentiegel. Man stampft einen hessischen Tiegel mit einem aus Kohlenpulver und einem Klebmittel bereiteten Teige voll, während in die Mitte ein massiver Cylinder gestellt ist, den man nach vollendeter Füllung herauszieht, und lässt die Masse austrocknen. In diese cylindrische Höhlung wird später die zu reducirende Substanz gebracht. Oder man streicht die Tiegelwandung nach und nach mit solchem Teige in flüssigerem Zustande aus, lässt trocknen, erhitzt den Tiegel zweckmässig und wiederholt das Verfahren bis die Wände stark mit der Kohlenmasse belegt sind. Den Kohlenteig kann man durch Mischen von Kohlenpulver mit Zuckersyrup oder Kleister, auch durch Zusatz von Harzpulver oder Oelen, herstellen. Ist der Tiegel nach dem ersten oder zweiten Verfahren gehörig vorgerichtet, so wird er stark ausgeglüht, um alles Wasser zu entfernen. Entstandene Risse in der Masse füllt man aus und endlich bringt man die Substanz in die Höhlung. Das zu reducirende Oxyd hat man auch wohl selbst mit Kienruss durch eines jener Klebmittel oder mit Oel zu einer Masse geformt in den Tiegel gebracht. Wo dieses geschieht, darf nur wenig Kohle mit der Substanz gemischt werden, weil anderenfalls das Zusammenfliessen des Metalls verhindert wird. Man bedeckt die Höhlung mit Kienruss, oder feinem Kohlenpulver, und setzt einen aus dem Kohlenteige geformten und ebenfalls schon ausgeglühten Cylinder darauf. Endlich überschüttet man die Füllung des Tiegels noch mit Kohlenpulver, bedeckt dann den Tiegel und setzt ihn der heftigsten Hitze aus, die man erzeugen kann. Die Schmiedeesse, der Sefström'sche Ofen, der Porcellanofen dienen zu diesem Zwecke.

Es versteht sich von selbst, dass der Kohlentiegel nicht angewandt werden kann bei Metallen, die in hoher Temperatur flüchtig sind, so wie dass man ihn bei leichter reducirbaren Metallen nicht anwenden wird. Man hat reducirt im Kohlentiegel:

T i t a n o x y d unvollkommen zu Titan (Vauquelin, Lampadius, Laugier).

T i t a n o x y d mit Zusatz von wenig Schwefel und Soda zu Titanwürfeln mit Schwefeltitan gemengt (Berthier).

T a n t a l s ä u r e zu einem Gemenge von Tantal? und Oxyd (Gahn, Berzelius und Eggerts).

C e r o x y d nur zu Ceroxydul (Beringer).

W o l f r a m s ä u r e zu Wolframmetall (De Luyart).

Molybdänsäure zu Molybdän (Berzelius).

Vanadinsäure zu Vanadin (Berzelius).

Chromoxyd zu Chrom (Vauquelin).

Uran zu Uranoxydul, das man bis 1841 für Uranmetall hielt.

Manganoxydul zu Mangan (John).

G. Reduction vor dem Knallgasgebläse. Durch die Einwirkung des Wasserstoffs und der sehr hohen Temperatur vom Knallgasgebläse werden mehrere Metalle reducirt.

Braunstein giebt ein Metallkorn (Pfaff).

Molybdänsäure wird zu Molybdän (Clarke).

Wolframsäure wird zu Wolfram (Clarke).

Titansäure wird zu Titan (Clarke).

H. Reduciren durch Glühen oxalsaurer Salze bei Abschluss der Luft. Die oxalsauren Salze hinterlassen beim Erhitzen entweder regulinisches Metall oder Oxydule. Die oxalsauren Salze der Oxyde von Edelmetallen geben Metall. Oxalsaures Silberoxyd explodirt beim Erhitzen heftig.

Oxalsaures Nickeloxydul liefert metallisches Nickel (Döberriner, Berzelius). A. Vogel stellte später 1854 (Buchner's *Repert. Bd. III. S. 309*) durch Erhitzen von oxalsaurem Eisenoxydul ein Eisenoxydul dar, das beim Glühen an der Luft ein vortreffliches Polirroth liefert. Bald darauf eine zum Poliren sehr geeignete Zinnasche, indem er oxalsaures Zinnoxydul erhitzte und das erhaltene Zinnoxydul durch weiteres Glühen oxydirte.

v. Liebig stellte nach diesem Verfahren 1855 (*Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. XCV. S. 116*) das Mangan-, Eisenoxydul und Zinnoxydul dar.

Statt der reinen oxalsauren Salze hat man auch wohl die oxalsauren Ammoniakdoppelsalze angewandt. Das oxalsaure Nickeloxydammoniak hinterlässt Nickel (Döbereiner, Berzelius).

I. Reduction durch Cyankalium. Liebig gab 1842 (s. *Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. XLI. S. 285*) das Verfahren an, nach welchem das heutzutage zu allen industriellen Zwecken dienende Cyankalium bereitet wird und empfahl dieses Product unter Anderem auch als Reductionsmittel. Es ist dieses das durch Schmelzen von Butlaugensalz mit Pottasche erhaltene, kohlensaures und cyansaures Kali enthaltende Cyankalium. Haidlen und Fresenius haben in Folge dessen später weitere Versuche über seine Anwendbarkeit in der Analyse angestellt (s. *Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. XLIII. S. 129*) und dargethan, dass das Cyankalium eines der wirksamsten Reductionsmittel ist. Reducirt werden beim Zusammenschmelzen mit Cyankalium die Eisenoxyde, Zinnoxyde, Antimonoxyde. Ferner Schwefelzinn und Schwefelantimon unter Bildung von Schwefelcyankalium (Liebig) und alle die Metalloxyde, die vor dem Löthrohre im Reductionsfeuer mit Soda zu Metall reducirt werden.

K. Reduction durch Erhitzen mit Schwefel und Kohle. Oxyde von hohem Sauerstoffgehalte, namentlich die Oxyde von solchen Metallen, welche sich nicht leicht schwefeln, können bisweilen durch Schwefel auf eine niedere Stufe der Oxydation gebracht werden. Braunstein geht beim Glühen mit Schwefel in ein Gemenge von Oxydul, Oxyd-

oxydul und Schwefelmangan über. Antimonsäure wird zu Antimonoxyd reducirt.

L. Reduction der Oxyde durch Kalium oder Natrium. Man mengt das zu reducirende Oxyd mit Kalium- oder Natriumschnitten, und drückt es in am einen Ende geschlossene Röhren von Eisen oder Platin ein, und erhitzt die Stelle, wo das Gemenge sich befindet, oder man erhitzt solche Gemenge im Tiegel.

Natrium und Kalium reduciren bei mehr oder weniger starkem Erhitzen viele Oxyde.

Kalihydrat mit Kalium erhitzt liefert wasserfreies Kali und Wasserstoff (Davy).

Natronhydrat mit Natrium erhitzt giebt wasserfreies Natron und Wasserstoff (Davy).

Kalium in Kohlensäure erhitzt scheidet Kohle aus, sich in Kali verwandelnd (H. Davy; Gay-Lussac und Thenard); die flüssige Kohlensäure wird gleichfalls durch Kalium zersetzt (Thilorier).

Bei Erhitzen mit Borsäure erhielten Gay-Lussac und Thenard das Bor.

Talkerde liefert etwas Magnesium (H. Davy), das Quecksilber aus der Masse auflöst.

Ceroxyd wird nur zu Ceroxydul reducirt (Mosander).

Yttererde wird selbst bei Weissgluth nur undeutlich reducirt (H. Davy).

Beryllerde gleichfalls unvollkommen (H. Davy).

Vanadinsäure liefert Vanadium (Berzelius).

Titansäure wird zu einem schwarzen Pulver (Titanoxydul), das keinen Metallglanz annimmt (H. Rose).

Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd, Bleioxyd, die Kobaltoxyde und Nickeloxyde werden zu Metall reducirt.

Die Kupferoxyde und die Oxyde aller Edelmetalle ebenso.

M. Reduction der Fluorkaliumfluormetalle oder Fluornatriumfluormetalle durch Kalium oder Natrium. Diese Methode rührt von Berzelius her und hat zur Darstellung mehrerer Elemente gedient. Man sättigt das zu reducirende Oxyd mit Flusssäure, fügt Fluornatrium dazu, oder sättigt sogleich die Mischung von Kalilauge mit dem Oxyde, oder das Kalisalz einer Metallsäure mit Flusssäure und stellt das trockene Doppelsalz der beiden Fluormetalle her. Dieses bringt man in ein Rohr von Eisen, Platin oder Glas, indem man es pulverförmig mit Schnitten von Kalium schichtet, und erhitzt dann vorsichtig. Auch im Platintiegel, indem man den Deckel mit Draht auf den Tiegel befestigt, kann man bei manchen Körpern die Operation vollziehen. Die Reaction ist bisweilen sehr heftig, so dass aus der Oeffnung unter dem Platindeckel weissglühende Theilchen herausgeschleudert werden, und daher stets mit Vorsicht auszuführen Man macht den Versuch das erste Mal stets mit sehr kleinen Mengen und beobachtet dabei erst, wie der Versuch mit grösseren Mengen auszuführen ist.

Kieselfluorkalium liefert braunes amorphes Silicium (Berzelius).

Borfluorkalium liefert braunes amorphes Bor (Berzelius).
Fluortantalkalium liefert Tantal (Berzelius).
Fluoryttriumkalium unvollkommene Reduction (Berzelius).
Fluorberylliumkalium unvollkommene Reduction (Berzelius).
Fluorthorkalium liefert Thor (Berzelius).
Fluorzirconkalium liefert Zirconium (Berzelius).
Fluortitankalium liefert Titan (Berzelius).
Fluortantalkalium liefert Tantal (Berzelius).

H. Rose machte 1855 die Entdeckung, dass das natürliche Fluoraluminium-Fluornatrium, der Kryolith, sich recht gut durch Natrium zerlegen lasse. Diese Entdeckung wurde durch den Umstand unterstützt, dass kurz vorher dieses bis dahin seltene Mineral von Grönland aus in Massen in den Handel gebracht wurde. Somit schuf Rose ein zweites Verfahren, das Aluminium im grösseren Maassstabe herstellen zu können.

N. Reduction der Chloride und Fluoride durch Aluminium. Durch die Arbeiten Wöhler's und Deville's über das Aluminium stellte sich heraus, dass die Form, welche Bor und Silicium bei der Reduction annehmen, von der Natur des reducirenden Mittels, offenbar von der grösseren oder geringeren Löslichkeit in dem Flusse abhängig ist. Während Berzelius das Bor und Silicium beide als braune amorphe Pulver bei der Reduction des Fluorbors und Fluorsiliciums, auch bei der Reduction der Doppelverbindungen dieser Körper mit Fluorkalium, erhalten hatte, gelang es Wöhler und Deville, indem sie die Reduction durch Aluminium bewerkstelligten,

das Silicium in graphitartigen Zustande,

das Bor in 1) graphitartigem, 2) diamantförmigem Zustande, d. h. in mehr oder weniger farblosen, meist dunkeln Krystallen von der Härte des Diamantes darzustellen (die Bordiamanten).

Wöhler und Deville beobachteten zuerst, dass das Aluminium, wenn man es in hessischen Tiegeln darstellt, Silicium aufnimmt, das in dem erkaltenden Metalle sich in Krystallen ausscheidet.

Wöhler gab zuerst folgende Vorschrift, um das Silicium willkürlich in dieser Form zu erhalten.

Man schmilzt in einem hessischen Tiegel ungefähr bei Silberschmelzhitze Aluminium mit dem 20- bis 40fachen trocknen Kieselfluornatrium oder Kieselfluorkalium zusammen, und hält die Masse eine Viertelstunde lang in Fluss. Man erhält einen Regulus von Siliciumaluminium, durchdrungen von graphitförmigem Silicium. Löst man das Aluminium nun in Salzsäure, so bleibt das krystallisirte Silicium zurück. *(Nachr. v. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1856. S. 39.)*

Später hat Wöhler folgendes verbesserte Verfahren angegeben. Man füllt einen hessischen Tiegel zur Hälfte mit dem Gemenge von 5 Th. Wasserglas, 10 Th. Kryolith und legt darauf 1 Th. Aluminium. Man überschüttet es mit derselben Mischung der beiden Pulver, schmilzt und erhält eine halbe Stunde im Flusse. Man wirft den Regulus noch glühend in Wasser, wobei ein grosser Theil vom Aluminium ausfliesst,

das man wiedergewinnt. Den ausgeflossenen Regulus findet man ganz mit Siliciumkrystallen bedeckt. (*Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. CII. S. 382.*)

Ganz ähnlich wie das Silicium im geschmolzenen Aluminium sich löst und beim Erkalten aus dieser Legirung auskrystallisirt, thut dieses auch das Bor.

1) Man erhält Aluminium längere Zeit in Chlorbor im Flusse. Es entsteht Boraluminium mit eingewachsenem Bor in graphitförmigen, dünnen sechsseitigen Tafeln.

2) Man schmilzt wasserfreie Borsäure in aus Kohle bereiteten Gefässen, die in feuerfesten Tiegeln stehen, mit Aluminium, bei sehr hoher Temperatur, bei der das Nickel schmilzt, anhaltend. Der Regulus von Boraluminium erscheint beim Erkalten mit Bor in diamantharten Krystallen durchwachsen. (Wöhler und H. Sainte-Claire Deville. *Nachr. v. d. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1857. Nr. 7. Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. CI. S. 113.* die erste Notiz schon 1856 *L'Inst. 1856. S. 425.*)

O. Reduction der trocknen Chloride mittels Kalium oder Natrium. Diese Methode eignet sich ganz besonders zur Darstellung der Erdmetalle und einiger Metalle der Eisengruppe. Wöhler wandte sie 1828 zuerst zur Darstellung des Aluminiums an und vervollkommnete sie später noch weiter. Zuerst wurde sie ähnlich wie die Reduction der Fluormetalle von Berzelius in kleinem Maassstabe, in Röhren von Eisen, Platin oder Glas, im bedeckten Tiegel ausgeführt. Man schichtet das Chlormetall mit Schnitten von Kalium oder Natrium je nach der Natur der zu reducirenden Körper mehr oder weniger dicht. Bisweilen ist es besser, das Chlorid in gröberen Stücken und in geringen Entfernungen vom Kalium oder Natrium ins Rohr zu bringen und die Berührung erst durch das Schmelzen der Metalle vorsichtig und nach und nach zu bewerkstelligen. Chloride, die leicht verdampfen, treibt man in Dampfgestalt über das in einem Glasrohre erhitzte Kalium oder Natrium hin. So Chlortitan und ähnliche Chloride. In kleinerem Maasstabe wurden auf solchem Wege zuerst dargestellt aus

Chloraluminium	: das Aluminium 1828, Wöhler.
Chloryttrium	: das Yttrium 1828, Wöhler.
Chlorberyllium	: das Beryllium 1828, Wöhler (Bussy).
Chlormagnesium	: das Magnesium, Bussy, Liebig.
Chlorcerium	: das Cer, Mosander.
Chlorlanthan	: das Lanthan, Mosander.
Chlorthorium	: das Thor, Berzelius.
Chlortitan	: das Titan, H. Rose.
Chlorvanadium	: das Vanadium, Berzelius.
Uranchlorür	: das Uran 1841, Peligot.
Manganchlorür	: das Mangan, Brunner, 1856 und 1857.

Im Jahre 1828 erhielt Wöhler zuerst auf diesem Wege die bis dahin noch nicht dargestellten Erdmetalle, welche selbst der Zersetzung mittels der stärksten Batterie bei H. Davy's Versuchen widerstanden. 1845 gelang es Wöhler, das Aluminium in geflossenen kleinen Regulus zu

bekommen, die er zusammenschmolz und an denen er alle wesentlichen Eigenschaften bereits beobachtet hatte, bevor man daran dachte, dieses Metall durch Darstellung im Grossen nutzbar zu machen, worüber die Angaben u. a. bereits im *Handw. d. Ch. u. Ph.* v. Liebig, Poggend. Wöhler, *Supplement I. 1850* abgedruckt sind. H. Sainte-Claire Deville begann 1854 eine Reihe von Versuchen, bei denen er zuerst das Verfahren von Wöhler, darauf auch das von Bunsen erfundene Verfahren, dieses Metall durch den galvanischen Strom aus dem Chloraluminium-Chlornatrium durch Elektrolyse herzustellen, befolgte. Später erwarb Deville sich besondere Verdienste um die Darstellung des Natriums im Grossen, und führte nun auch die Darstellung des Aluminiums nach dem Wöhler'schen Verfahren im Grossen aus.

Brunner hat 1856 und 1857 Methoden angegeben, das Mangan in grösserem Maassstabe herzustellen. Er mengt das trockene Chlorür mit seinem gleichen Gewichte Flussspathpulver, indem er die Pulver in Gläsern zusammenschüttelt, fügt dann auf 15 Grm. Pulver 3 Grm. Natrium in erbsengrosse Stücke zerschnitten dazu, und wirft solche Portionen nach und nach in einen bereits glühenden hessischen Tiegel. Man giebt zuletzt Weissgluth, wobei das reducirte Mangan zum Regulus zusammenfliesst, pulvert das Metall, mengt das Pulver mit Kochsalz und schmilzt nochmals um. (Dingler's *polyt. Journ. Bd. CXLVI. S. 44.*)

P. Reduciren durch Phosphor. Phosphor reducirt, wenn er bei Luftabschluss mit kohlensauren Salzen erhitzt wird, die Kohlensäure, bildet phosphorsaures Alkali und scheidet Kohle aus (Smithson Tennant).

Phosphor mit Metalloxyden erhitzt reducirt dieselben, vereinigt sich aber meist mit dem desoxydirten Metalle sogleich zu Phosphormetall, und daher kann man nur selten vom Phosphor als Reductionsmittel Nutzen ziehen. Ein günstiges Resultat erhielt H. Rose bei der Reduction der Tantalsäure mittels Phosphor. Ueber rothglühendes tantalsaures Natron wurden Phosphordämpfe geleitet. Der Rückstand bestand aus saurem tantalsauren und phosphorsauren Natron nebst metallischem, fast phosphorfreiem Tantal. (*Bericht d. Akad. d. W. zu Berlin, 1856. S. 385.*) Noch besser gelang ihm später die Reduction des Niobs auf gleichem Wege.

Auch beim Erwärmen und längeren Stehen von Phosphor in Metallsalzlösungen, schneller beim Kochen, reducirt der Phosphor die in den Lösungen enthaltenen Oxyde. Aus Kupfervitriollösung scheidet er bei gewöhnlicher Temperatur und längerem Stehen metallisches Kupfer aus (Wöhler). Beim Kochen fällt Kupfer und Phosphorkupfer nieder (Böttger).

Q. Reduciren durch Bor. Bor reducirt, wenn es mit kohlensauren Alkalien geglüht wird, die Kohlensäure und bildet borsaures Alkali (Gay-Lussac und Thenard) unter Ausscheidung von Kohle. Beim Glühen in Stickstoffoxyd liefert es Borsäure und Stickstoffbor (Wöhler 1858). Beim Glühen in Wasserdampf giebt es Wasserstoff und Borsäure (Wöhler und Deville 1857). Beim Erhitzen in Salzsäure bildet es Chlorbor BCl_3 unter Ausscheidung des Wasserstoffs.

R. Reductionen, Darstellungen von Elementen auf nassem Wege. Mehrere Elemente können aus den wässrigen Lösungen verschiedener ihrer Verbindungen in elementarem Zustande ausgeschieden werden. Man macht von solchen Reductionen im Grossen, bei der Metallscheidung auf den Hütten behufs der Gewinnung einzelner Metalle sowohl, als im Kleinen im Laboratorio, selbst behufs quantitativer Trennung von Körpern Gebrauch. Die zu diesem Zwecke geeigneten Mittel sind folgende:

I. Metalle. Im Allgemeinen sind die Metalle der Kaliumgruppe die am meisten positiven, so dass Kalium und Natrium unter allen Metallen vorzugsweise geeignet sind, anderen Metallen, selbst mehreren Metalloiden, die damit verbundenen elektronegativen Elemente zu entziehen. In dieser Beziehung folgen die Metalle in der oben S. 2 und 3 befolgten Anordnung, so dass die der 7. und 8. Gruppe zusammengenommen, namentlich die darin aufgeführten Edelmetalle, als die weniger positiven, mehr negativen Metalle erscheinen.

Jene vorzugsweise positiven Metalle eignen sich indessen keineswegs zu Reductionen auf nassem Wege, welche nicht mit der Reduction von Flüssigkeiten zu verwechseln ist. Einige flüssige Körper geben bei Behandlung mit Kalium oder Natrium, oder falls diese zu heftig wirken, mit Kaliumamalgam, sehr bemerkenswerthe Resultate, unter Reduction auf nassem Wege aber versteht man stets solche, bei welchen der zu reducirende Körper in einem grösseren Quantum Wasser gelöst vorhanden ist. Kalium und Natrium zersetzten, sobald sie mit Lösungen von dieser Beschaffenheit in Berührung kommen, sofort das Wasser, und somit erstreckt sich ihre Wirkung nicht mit auf die darin gelösten Körper.

Am häufigsten reducirt man auf nassem Wege, wenn es sich um die Ausscheidung eines Stoffes im elementaren Zustande handelt, mittels Zink.

a) Das Zink fällt von den Metalloiden aus den in Wasser löslichen Verbindungen derselben nur:

Selen, Tellur, Antimon, Arsen.

Arsen und Antimon bilden dabei zugleich Antimonwasserstoff, Arsenwasserstoff.

Von den Metallen werden durch Zink in metallischer Form nicht ausgeschieden:

die Metalle der Kaliumgruppe,
das Magnesium,
die Metalle der Calciumgruppe,
die Metalle der Aluminiumgruppe,
die Metalle der Eisengruppe.

Das Uran fällt dabei als schwarzes Uranoxydul oder in Form eines grünen Niederschlags.

Die Säuren der Molybdängruppe, die Vanadinsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure werden zu niederen Oxyden, nicht zu Metall reducirt. Das Zinnoxyd wird nicht als Metall, sondern als Zinnoxydhydrat ausgefällt, es

tritt nur die Säure an das Zink ab, das sich unter Wasserstoffentwicklung oxydirt.

Es werden als Metalle ausgeschieden aus der

7. Gruppe (Molybdängruppe): Gold, Platin, Iridium;
8. Gruppe: Palladium, Osmium, Ruthenium, Rhodium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Kadmium. Das Osmium wird nicht vollständig durch Zink aus den Lösungen der Osmiumsäure gefällt.

b) Durch Eisen wird das Silber, Quecksilber, Gold, Platin, Kupfer, aus der Auflösung in Säuren metallisch ausgeschieden.

c) Durch Kupfer werden Silber, Gold, Platin, Quecksilber aus den Lösungen der Salze metallisch niedergeschlagen, das Quecksilber amalgamirt dabei das Kupfer.

Das Eisen und Kupfer wendet man auch zur Silberscheidung im Grossen an, um aus der Lösung von Chlorsilber in Chlornatriumlösung, die man bei dem Augustin'schen Verfahren, das Silber aus den Erzen zu extrahiren, erhält, das Chlorsilber in metallisches Silber zu verwandeln.

d) Das Aluminium fällt aus der Lösung des Kupferchlorids das Kupfer, aus Silberlösung das Silber, nicht das Zink.

e) Durch Herstellung einfacher galvanischer Ketten kann man nicht allein die Wirkung der Metalle bei solchen Reductionen sehr beschleunigen, sondern auch ein Metall durch ein anderes reduciren, das ohne diese Beihülfe die Reduction nicht bewerkstelligen würde. So z. B. wird Uranchlorid durch Kupfer nicht zu Chlorür reducirt. Fügt man aber einige Tropfen Platinchloridlösung dazu, so wird das Kupfer von einem dünnen Platinüberzuge bedeckt, und nun reducirt diese Combination die Uranchloridlösung sehr schnell zu Chlorür, sobald man sie nur zum Sieden erhitzt, wobei das Kupfer als Kupferchlorür von der vorhandenen Salzsäure gelöst wird.

Dergleichen Combinationen von zwei Metallen hat Fischer zur qualitativen Nachweisung verschieder Elemente benutzt. Sein Verfahren ist (1851) aus seinen hinterlassen Papieren (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 54. S. 347*) publicirt. Es gründet sich darauf, dass manche Metalle durch andere aus ihren Auflösungen reducirt werden, andere diese Reductionen bewirken. Bei solchen Reductionen treten bekanntlich andere Erscheinungen ein, als die durch blosses Verbindungsstreben zum Sauerstoffe bedingten, und wie Fischer bereits 1830 nachwies, kann man die Metalle in Bezug auf dieses Verhalten in die reducirbaren: Gold, Platin, Silber, Quecksilber, Palladium, Antimon, Kupfer, Wismuth, Zinn, Blei, Cadmium, und in die reducirenden: Zink, Cadmium, Eisen, Zinn, Blei, Kobalt, Wismuth, Nickel, Antimon, Quecksilber, Silber und Palladium, theilen.

Das Verfahren besteht nun darin, dass man in die zu untersuchende Flüssigkeit, meistens sind einige Tropfen ausreichend, zuerst Zink stellt, wenn dieses nichts mehr fällt, Cadmium, dann Eisen etc. Um speciell die Metalle im Einzelnen zu erkennen, braucht man nun eine Anzahl von

den reducirbaren Metallen in Form von Platten und Lamellen und von den reducirenden in Stäbchen.

Die Platten werden ebenso wie die Stäbchen, in der Art wie Probirnadeln, durch ein Charnier mit einander verbunden.

Der Zweck dieser Apparate ist ein Mal, ein beliebiges Metall derselben als reducirendes anwenden zu können, ein anderes Mal, durch die beiden verbundenen ein galvanisches Element zu erhalten. Man bringt dann einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit auf das Stäbchen von nicht reducirendem Metalle, dem elektronegativen des Elementes. Wendet man nun einmal ein einziges reducirendes Metall an, so scheidet sich das reducirbare auf demselben aus. Wendet man dann nochmals das galvanische Element an, so scheidet sich das reducirbare nicht auf dem positiven, sondern auf dem negativen Elemente aus und wird so sicherer erkannt, besonders wenn man in der Wahl des negativen auf die Farben der Metalle Rücksicht nimmt. Nimmt man das Element, worin Gold oder Kupfer als negatives Metall enthalten sind, so erkennt man darauf leicht ein weisses oder graues Metall, und umgekehrt erkennt man, wenn man auf gefärbte Metalle untersucht, diese am besten auf dem Elemente mit Silber oder Platin als negativem Metalle.

Zu näherer Beschreibung der Methode sei vorausgesetzt, dass eine Lösung in Salzsäure alle reducirbaren Metalle enthält. In diesem Falle wird durch einen Zinkstab eine bedeutende Ausscheidung erfolgt sein.

1) Man bringt nun von der Auflösung etwas auf die Silberplatte des Zinksilberelementes. Es scheidet sich auf derselben Gold, Platin, Palladium mit dem gebildeten Chlorsilber aus.

2) Man hebt, wenn das Silber nicht mehr einwirkt, die Flüssigkeit ab und bringt sie auf die Goldplatte des Wismuthgoldelementes. Es scheiden sich aus: Antimon und krystallinisches, leicht abschlämmbares Pulver, und Quecksilber, das fest dem Golde als Amalgam anhaftet.

3) Man bringt die Flüssigkeit vom Goldbleche mittels der Pipette auf eine Silber oder Platinplatte und stellt ein Eisenstäbchen hinein. Es scheidet sich auf der Platte Kupfer als rother, fest anhaftender Niederschlag aus.

4) Die vom Kupfer befreite Lösung wird in 2 Theile getheilt; den einen kocht man, zur Ausscheidung von Zinn, im Probirröhrchen mit einem Blatte von Blei, den anderen mit einem Zinnblatte, um Blei auszuscheiden. Hier ist die Anwendung eines Elementes statt der einfachen Metalle ohne Nutzen.

5) Cadmium findet man in der Auflösung 3), nachdem sie von Kupfer befreit ist, indem man etwa vorhandenes Blei durch Schwefelsäure ausfällt, wenn man ein Zinkstäbchen hineinstellt.

Ist die Lösung nicht mittels Salzsäure, sondern mittels Salpetersäure hergestellt, so bleibt die Methode dieselbe, nur kann dann noch Silber vorhanden sein, das auf besondere Art gefunden wird. Man fällt alsdann durch Eisen alle dadurch fällbaren Metalle aus, wozu das Silber als salpetersaures nicht gehört, und bringt die Lösung nach dieser Behandlung, wobei sie keine freie Säure enthalten darf, auf ein oberflächlich

amalgamirtes Goldblättchen. Bleibt die Quecksilberoberfläche weiss, unverändert, so ist kein Silber vorhanden. Bei Gegenwart von Silber wird an der Stelle, wo die Lösung auf dem Amalgam liegt, das Gold von Quecksilber entblösst, gelb; ausserdem scheidet sich das Silber in Dendriten aus.

Der Niederschlag oben 1), auf dem Silberbleche entstanden, konnte Gold, Platin und Palladium enthalten. Um diese zu erkennen, bringt man die Lösung auf ein Palladiumblech. Ist Gold allein da, so wird dieses Blech gelb. Ist Platin allein da, so wirkt bei gewöhnlicher Temperatur das Palladium gar nicht darauf ein, und beim Erwärmen scheidet sich Platinchlorür aus, das sich leicht wegspülen lässt. Daher können auch beide Metalle, wenn sie zugleich da sind, leicht erkannt werden; das Gold bleibt auf dem Palladium haften, das Platin lässt sich abspülen. Erfolgt durch Palladium gar keine Ausscheidung, so war der Niederschlag auf dem Silber selbst Palladium.

Es ergeben sich leicht aus obigen Angaben die Methoden zur schnellen Prüfung von Metallsalzen auf geringe Beimischungen. So erkennt man durch das Platineisenelement leicht Kupfer im Silbersalpeter, in Bleisalzen, Eisensalzen, Quecksilber in Silbersalzen durch das Eisengoldelement u. s. w.

In besonderen Fällen ist eine kleine Säule aus 8—10 einzölligen Kupferzinkplatten mit dazwischen liegenden, in Kochsalzlösung getränkten Papieren nützlicher, als die einfache Kette. Es können dadurch Eisen, Zink, Kobalt, Nickel, Mangan reducirt werden. Die Poldräthe müssen Platin oder Gold sein. Das Metall legt sich an den negativen Pol an und wird an der Farbe seiner Lösung erkannt, wenn man den Draht mit einem Tropfen Salzsäure benetzt. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 54. S. 347—357. Centralbl. 1852. S. 205.*)

II. Die Chlorüre und Oxydulsalze scheiden aus den Lösungen mancher Metalle, letztere im elementaren Zustande aus.

1) Eisenvitriolösung fällt aus den Lösungen ihrer Salze Quecksilber, Silber, Palladium und Gold als Metalle aus.

2) Zinnchlorür reducirt Molybdänsäure, Wolframsäure, Vanadiumsäure zu niederen Oxyden, nicht zu Metall. Iridiumchloridlösung giebt damit einen Niederschlag. Osmium einen braunen, Goldlösung einen purpurnen Niederschlag, Aus den Lösungen von Quecksilberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen schlägt Zinnchlorür das Quecksilber metallisch nieder, aus Silberlösungen fällt es erst Chlorsilber, dann beim Erwärmen Silber, aus Palladiumlösung ebenfalls Metall.

3) Uranchlorürlösung reducirt die Eisensesquioxyd-, Eisensesquichloridlösung schnell beim Erwärmen, zu Oxydul- oder Chlorürlösung.

III. Die phosphorige Säure und einige organische Körper reduciren sehr energisch.

a) Quecksilbersalze in Berührung mit PO_3 lassen Quecksilber fallen.

b) Ameisensäure als ameisensaures Natron zu der Lösung von Quecksilberchlorid gefügt, scheidet unter 50—60° Quecksilberchlorür

aus, beim Kochen Quecksilber. Aus mit Ammoniak gesättigter Silberlösung fällt sie Silber.

c) Die Aldehyde fällen aus ammoniakalischer Silberlösung das Silber.

d) Mischungen aus denen Silber sich nach und nach metallisch ausscheidet, so dass das Gefäss, worin die Ausscheidung statt hat, versilbert wird, sind folgende. Sie können zum Versilbern des Glases dienen.

Glasversilberung nach v. Liebig. 10 Grm. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd werden in 200 Cub.-Cent. Wasser gelöst, dann wird so viel Ammoniakflüssigkeit hinzugesetzt, dass man eine klare Lösung bekommt. Nun verdünnt man diese Flüssigkeit nach und nach mit 450 Cub.-Cent. einer Kalilauge von 1,05 spec. Gew. oder demselben Volum einer Natronlauge von 1,035. So wie man diese Lauge hinzusetzt, entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, den man durch einen neuen Zusatz von Ammoniakflüssigkeit sogleich zum Verschwinden bringen muss. Ist das vorgeschriebene Volum der Lauge vom fixen Alkali hinzugesetzt, so verdünnt man die Mischung mit so viel Wasser, dass ein Volum von 1450 Cub.-Cent. erhalten wird. Nun fügt man tropfenweise von einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, bis ein bleibender, starker, grauer Niederschlag entsteht, zuletzt so viel Wasser, dass man im Ganzen 1,5 Liter Flüssigkeit erhält. Jeder Cub.-Cent. enthält hiernach etwas mehr als 6,66 Milligrm. salpetersaures Silberoxyd oder 4,18 Milligrm. Silber. Das Ammoniak muss mit Silberoxyd vollkommen gesättigt sein; enthält die Lösung noch freies Ammoniak, so giebt sie keinen guten Silberspiegel.

Die Kali- und Natronlauge müssen frei von allen Chlorverbindungen sein.

Unmittelbar vor der Versilberung mischt man diese Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ ihres Volums einer Milchzuckerlösung, die in 10 Th. Wasser 1 Th. Milchzucker gelöst enthält.

Die Glasfläche, die versilbert werden soll, wird durch eine einfache Vorrichtung so gehalten, dass sie mit dem Niveau der Versilberungsflüssigkeit zusammenfällt. Zu dem Ende befestigt man mittels eines Harzkittes auf ihrer Rückseite einen Stab oder Haken, an dem man sie so aufhängt, dass ihre untere Fläche, die versilbert werden soll, horizontal frei schwebt. Nun setzt man eine flache Schale oder einen Kasten von Gutta percha darunter, so dass der ebene Boden des Gefässes $^1/_2$ Zoll unter der Glasfläche liegt, und giesst nun die versilbernde Flüssigkeit hinein, bis ihr Niveau an der Glasfläche adhärirt.

Die Versilberung findet nach dem Zusatze der Milchzuckerlösung sogleich statt, das Silber, das in der Flüssigkeit weiter ausgeschieden wird, kann bei der angegebenen Vorrichtung nicht auf die zu versilbernde Fläche fallen. Die eingelegte Glastafel erscheint in wenigen Minuten schwarz, nach einer Viertelstunde wird sie spiegelnd und die Reduction ist vollendet, wenn die zwischen dem Glasrande und der Gefässwand stehende Flüssigkeit mit einer weissen spiegelnden Silberhaut überzogen ist.

Die Menge des an einem Spiegel haftenden Silbers betrug auf einer Fläche von 1 Quadratmeter 2,21 Grm. Silber.

Die zur Versilberung eines Spiegels von 226 Quadrat-Cent. Fläche nöthige Menge Versilberungsflüssigkeit beträgt 280 Cub.-Cent., welche 1170 Milligrm. Silber in der Flüssigkeit und an den Wänden des Gefässes niederschlagen, welche wieder gesammelt und in salpetersaures Silberoxyd verwandelt werden müssen.

Es kommt viel auf das Reinigen der Glasflächen an, wenn der Spiegel recht gleichförmig gut ausfallen soll. Man überzieht die Versilberung schliesslich mit einem Dammarfirniss. (*Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. XCVIII. p. 133.*)

Petitjean's Glasversilberungsflüssigkeit besteht in einer Mischung der Lösungen von Silberoxyd, Ammoniak, Salpeter und Weinsäure, die fähig ist, bei gewöhnlichen oder etwas erhöhten Temperaturen metallisches Silber auf Glas abzusetzen. 1540 Gran salpetersaures Silber, versetzt mit 955 Gran einer starken Ammoniakflüssigkeit und dann mit 7700 Gran Wasser, liefern eine Lösung, welcher, wenn sie klar geworden, 170 Gran Weinsäure, gelöst in 680 Gran Wasser, und darauf noch 152 Cubikzoll Wasser unter gutem Umschütteln hinzugefügt werden. Wenn die Flüssigkeit sich abgesetzt hat, wird das Klare abgezogen und dem Rückstande, um ihn so viel wie möglich aufzulösen, werden 152 Cubikzoll Wasser hinzugefügt; dann giesst man die klaren Flüssigkeiten zusammen und setzt ihnen noch 61 Cubikzoll Wasser hinzu. Dies ist die Silberlösung Nr. 1. Eine zweite Flüssigkeit Nr. 2 wird in gleicher Weise bereitet, nur mit dem Unterschiede, dass man die Weinsäure in doppelter Menge nimmt.

Der zum Versilbern von Glasplatten dienende Apparat besteht aus einem gusseisernen tafelförmigen Kasten, der Wasser enthält und sich über einer Reihe von Gasbrennern befindet. Die obere Fläche des Kastens, die eben ist, wird mittels eines Niveaus genau horizontal gestellt und mit einem gefirnissten Tuche belegt; dann wird sie erwärmt, bis die Temperatur auf 60° gestiegen ist. Das Glas wird zuerst mit Tuch wohl gereinigt, dann wird die zu versilbernde Fläche mit Baumwolle, die in die Silberlösung getaucht worden, und mit etwas Polirpulver sorgfältig abgerieben, und wenn das Aufgetragene trocken geworden, wird es mit einem anderen Baumwollenball entfernt, wo denn die Platte vollkommen gesäubert ist. Nun legt man das Glas auf die Tafel, giesst etwas Silberlösung auf dasselbe und breitet sie sorgfältig aus mittels eines auf Holz ausgespannten Cylinders von Kautschuk, der zuvor wohl gereinigt und mit der Lösung benässt worden ist. Auf diese Weise erhält man eine vollständige Benässung der Fläche und Entfernung aller Luftblasen etc. Nun giesst man mehr Flüssigkeit auf das Glas, bis es mit einer Lage von 0,1 Zoll Dicke bedeckt ist, die leicht auf demselben stehen bleibt, und lässt jetzt die Temperatur steigen. In etwa 10 Minuten oder länger beginnt die Ablagerung des Silbers auf das Glas und nach 15 oder 20 Minuten hat sich eine gleichförmige Haut von graulicher Farbe abgesetzt. Nach einer gewissen Zeit wird die so behandelte Glasplatte gegen

den Rand der Tafel geschoben, umgekippt, damit die Flüssigkeit abfliessen könne, mit Wasser gewaschen und darauf untersucht. Die Unterfläche erscheint als eine vollkommen glänzende Metallplatte von einem so starken Reflexionsvermögen, als Silber je erreichen kann, und die Silberschicht, obwohl dünn, sitzt so fest, dass sie Reiben mit der Hand und Polirpulver ohne Schaden ertragen kann. Die gewöhnliche Praxis besteht jedoch darin, dass man die erste Flüssigkeitsschicht, nachdem sie erschöpft ist, entfernt und durch eine Schicht von der Lösung Nr. 2 ersetzt, dann, nachdem auch diese entfernt worden, das Glas wäscht, trocknet und auf der Rückseite mit einer schützenden Schicht von schwarzem Firniss überzieht.

Mischung zum Vergolden nach v. Liebig. Das Glas lässt sich nur in der Wärme dauerhaft vergolden. Die Flüssigkeit zum Vergolden bereitet man durch Auflösen einer beliebigen Menge reinen Goldes in Königswasser, welcher Lösung man auf je 1 Grm. Gold 292 Milligrm. Kochsalz zusetzt. Man dampft zur Trockne ab und erhitzt, bis alle freie Säure entfernt ist. Man löst alsdann das Doppelsalz in Wasser auf und setzt so viel Wasser dazu, dass die Lösung in 100 Cub.-Cent. Flüssigkeit genau 1000 Milligrm. Gold enthält. Man bereitet nun zwei Flüssigkeiten, die eine, indem man von dieser Goldlösung 50 Cub.-Cent. mit 20 Cub.-Cent. einer Natronlauge von 1,035 spec. Gew. und 300 Cub.-Cent. Wasser in einem Glaskolben mischt, zum Sieden erhitzt und siedend bis auf 250 Cub.-Cent. einkocht. Zur zweiten Flüssigkeit nimmt man ebenfalls 50 Cub.-Cent. Goldlösung, setzt 20 Cub.-Cent. der obigen Natronlauge und 230 Cub.-Cent. Wasser zu und stellt das Gefäss eine Stunde lang in siedendes Wasser. Beide Flüssigkeiten werden alsdann gemischt und sind frisch bereitet zur Vergoldung geeignet.

In das Glas, das innen vergoldet werden soll, giesst man den zehnten Theil seines Volums von einer Mischung, die in 2 Th. Weingeist auf 1 Th. Aether besteht und füllt den übrigen Theil mit der noch heissen Vergoldungsflüssigkeit an, und setzt das Gefäss dann in Wasser von höchstens 80^0 Temperatur. Es überzieht sich dann in 10—15 Minuten mit einem Goldspiegel. (*Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. XCVIII. S. 133.*)

e) Traubenzucker, Milchzucker in verdünnter Kalilauge gelöst und mit den Lösungen von Goldsalzen oder Silbersalzen gemischt, reducirt bei längerem Stehen die darin enthaltenen Oxyde zu Metall.

S. Reductionen höherer Oxyde, Chloride, Iodide, Bromide zu niederen auf nassem Wege. Reductionen der Art finden im Laboratorio häufig Anwendung bei der Analyse.

Von Metalloidverbindungen können die Oxyde des Iods, Broms, Chlors schon durch die entsprechenden Wasserstoffverbindungen in Wasser und freies Metalloid umgesetzt werden, z. B.

$$IO_5 + 5\,HI = I_6 + 5\,HO.$$

Ausserdem kann diese Reduction durch Metalle und andere Reductionsmittel mehr oder weniger vollständig erreicht werden, vollständig jedenfalls bei Zusatz einer Säure, z B. Schwefelsäure.

a) Die Wasserstoffsäuren. Chlor-, Iod-, Brom-, Fluorwasserstoff

reduciren eine Menge höherer Oxyde. Da die Salzsäure unter diesen die zugänglichste ist, so wird sie am häufigsten angewendet. Beim Zusammenbringen mit Salzsäure werden reducirt

1) die Tellursäure zu telluriger Säure, die Selensäure zu seleniger Säure, die Arsensäure zu arseniger Säure, die Salpetersäure und salpetrige Säure zu Stickoxyd;

2) die Mangansäure, Uebermangansäure zu Manganchlorür, die Chromsäure zu Chromoxyd, die Vanadinsäure zu niederen blauen Oxyden, die Molybdänsäure ebenfalls zu niederen Oxyden unter Entwickelung von Chlor;

3) alle Hyperoxyde verwandeln sich beim Kochen mit Salzsäure unter Entwickelung von Chlor in Chlorüre RCl;

4) die Sesquioxyde vom Mangan, Nickel, Kobalt verwandeln sich in Chlorüre RCl.

b) Der Schwefelwasserstoff reducirt die Eisensesquioxydsalze und das Eisensesquichlorid zu Oxydulsalzen und Chlorür, und eignet sich besonders zur Reduction von höheren Chloriden, Bromiden, Iodiden in sauren Flüssigkeiten, wenn das positive Radical dabei keine Schwefelverbindung liefert.

c) Die schweflige Säure reducirt die Arsensäure zu arseniger Säure, die Metallsäuren und Hyperoxyde, ferner die Sesquioxyde vom Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, (nicht das des Urans und die der Thonerdegruppe). Ferner das Kupferoxyd in Kupferoxydsalzlösungen zu Oxydul. Sie reducirt ferner mehrere Chloride, wie Platinchlorid, Iridiumchlorid zu niederem Chlorür. Aehnlich verhalten sich auch die schwefligsauren Alkalien, welche beim Kochen manche andere neutrale Salze höherer Oxyde und Chloride reduciren, wobei dieselben aber häufig Doppelsalze mit dem reducirten Körper erzeugen.

e) Die unter R. angegebenen Reductionen mittels Zink, Eisen etc. scheiden nicht aus allen Metallsalzlösungen das Metall aus, sie erfüllen aber den Zweck, ein höheres Oxyd oder Chlorid in ein niederes zu verwandeln, häufig noch sehr vollkommen, und dieses Verfahren wird daher sehr gewöhnlich angewandt. Eisenchlorid mit Zink, Eisen oder Kupfer längere Zeit bei Luftabschluss digerirt oder gekocht, wird zu Chlorür.

f) Manche organische Körper, wie die Zuckerarten, Weingeist, reduciren die sauerstoffreichen Metallsäuren, wie Eisensäure, Mangansäure, Uebermangansäure, Chromsäure, besonders wenn sie durch eine Säure aus ihren Verbindungen frei gemacht werden, wobei Eisensäure schon an und für sich zerfällt.

g) der Traubenzucker, Milchzucker in Kalilauge oder Natronlauge gelöst, reducirt beim Kochen mit den Lösungen von Kupferoxydsalzen das Kupferoxyd zu Oxydul (Zuckerprobe, entdeckt von Trommer 1841, beschrieben *Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39. S. 360*).

T. Reduction der Nitroverbindungen. Zinin reducirte 1842 zuerst eine Nitroverbindung und schuf damit die erste Methode, eine Nitroverbindung in ein Amin umzuwandeln. Diese mit dem Verfahren

des Nitrirens zusammengefasst, bahnt einen sicheren Weg, um stickstofflose Körper in stickstoffhaltige umzusetzen und Amide und sogenannte organische Basen (Amine) zu erzeugen.

Indem ZININ das Nitrobenzid (sogenannte Nitrobenzol, Nitrophenyl, Nitrobenzon) mit Schwefelammonium behandelte, erhielt er Anilin

$$\underset{\text{Nitrobenzid.}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}} + 3.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2 = \underset{\text{Anilin, Benzidam.}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\N\begin{cases}H\\H\end{cases}\end{matrix}\right\}} + 2.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 6.\ S.$$

zu gleicher Zeit erhielt ZININ auf diesem Wege aus

$$\underset{\text{Nitronaphthalin.}}{\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\NO_4\end{matrix}\right\}} + 3.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2 = \underset{\text{Naphthylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\N\begin{cases}H\\H\end{cases}\end{matrix}\right\}} + 2.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 6.\ S.$$

ZININ nannte der Zeit die aus dem Nitrobenzid erhaltene Base Benzidam, die zweite Naphthalidam. (*Bulletin scientif. de Pétersborg X. Nro- 18. 1842. Centralbl. 1842. S. 530.*) FRITZSCHE erkannte dann, dass das Benzidam identisch sei mit Anilin. (*Bullet. scientif. de Pétersb. Nro. 238. Centralbl. 1842. S. 638.*) Diese Behandlung wurde nun bald nachher auch von anderen Chemikern angewandt, und gegenwärtig sind eine grosse Anzahl von Aminen auf diesem Wege dargestellt. Man kann das Verhalten der Nitroverbindungen folgendermaassen ausdrücken.

Der Wasserstoff im Ausscheidungsmomente verwandelt den Sauerstoff vom NO_4 in Wasser und es treten nun H_2 mit N in Verbindung und erzeugen Amid; so entstehen aus

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{\left.\begin{matrix}H\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2} + 8\ H = \underset{\text{Ammoniak}}{N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}} + 3.\underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2}$$

sowohl bei dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff, als wenn verdünnte Salpetersäure bei der Fäulniss organischer Körper, bei ihrer Einwirkung auf Metalle, die Wasser zersetzen, wie Zinn etc. mit Wasserstoff im Ausscheidungsmomente zusammentrifft. Ganz ebenso wie hier das Wasserstoffamid, d. h. Ammoniak erzeugt wird, entstanden auch die ersten Kohlenwasserstoffamine

$$\underset{\text{Anilin.}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}} \qquad \underset{\text{Naphthylamin.}}{\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\NH_2\end{matrix}\right\}}$$

Offenbar kommt es, um Nitroverbindungen zu reduciren nur darauf an, dass der Wasserstoff im Ausscheidungsmomente mit dem Radicale NO_4 zusammentreffe, es setzen sich dann

$$NO_4 + H_6 \text{ um in } \underset{\text{Amid}}{N\begin{Bmatrix}H\\H\end{Bmatrix}} + 2.\underset{\text{Wasser.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2}.$$

A. W. HOFMANN erhielt in der That später auch durch die Reduction von Nitrobenzid mittels Zink das Anilin. Besser noch scheinen Eisenoxydulsalze zu wirken. Dass das Eisenchlorür in weingeistiger Lösung

auf die Nitrokörper energisch einwirke, habe ich (s. *Centralbl. 1849. S. 807*) bei der Behandlung von explosivem Mannit mit Salzsäure nebst Eisendrehspänen (Kupfer, Zink) zuerst angegeben. Béchamp reducirte darauf auf fast gleiche Weise, indem er statt der Salzsäure Essigsäure anwandte, die explosive Holzfaser (s. *Centralbl. 1853. S. 703*) und später zeigte er, dass aus Nitrobenzid und Nitronaphthalin bei der Reduction durch essigsaures Eisenoxydul dieselben Körper erhalten werden, die man nach der ersten Reductionsmethode Zinin's erhält, nämlich das Anilin und Naphthylamin. Seit der Zeit ist dieses Verfahren als Béchamp'sche Methode bekannt.

Wöhler fand 1857, dass die arsenige Säure in alkalischer Lösung diese Reduction ebenfalls bewirkt.

Dieses Verfahren vervollständigt die Reductionsmethoden für Nitrokörper, insofern wir nun 2 Reihen von Methoden haben. Die Anwendung von Zink, Eisen, Kupfer bei Gegenwart von Salzsäure oder Essigsäure gestattet die Reduction in sauren Lösungen. Das Zinin'sche und Wöhler'sche dagegen die Reduction in alkalischen Flüssigkeiten. Das Kupfer kann man, wenn man es statt des Zinks oder Eisens anwenden will, durch Hinzusetzen von wenigen Tropfen Platinchlorid, wodurch es mit Platin beschlägt und diesem gegenüber positiv wird, wirksamer machen.

III. CAPITEL.

DIE ELEKTROLYSE, ZERSETZUNG CHEMISCHER VERBINDUNGEN DURCH DEN GALVANISCHEN STROM.

Die Elektrolyse als Methode zur Zersetzung chemischer Verbindungen schliesst sich an das vorhergehende Capitel an. Sie hat aber nicht blos zur Zerlegung, sondern auch zur Herstellung chemischer Verbindungen gedient, und somit steht sie auch den im ersten Capitel abgehandelten Methoden nahe. Die Thatsachen, zu deren Entdeckungen sie Mittel und Wege bot, gehören zu den allerwichtigsten.

Die erste durch Elektrolyse gemachte chemische Entdeckung war die der Zerlegbarkeit des Wassers in Sauerstoff und Wasserstoff durch Nicholson und Carlisle 1800.

Bald darauf folgte ihr die Entdeckung der Zerlegbarkeit der Salze durch Berzelius und Hisinger 1803. Diese Forscher fanden die Thatsache auf, dass bei dem Schlusse der galvanischen Kette durch Salzlösungen die Basen der Salze, ebenso wie bei der Zersetzung des Wassers der Wasserstoff, an dem negativen Pole der Batterie, die Säuren dagegen, ebenso wie bei der Wasserzersetzung der Sauerstoff, am positiven Pole sich ansammeln.

Die dritte hier zu erwähnende Entdeckung war die der Metalle der Kaliumreihe und Calciumreihe durch Humphry Davy in den Jahren 1807 und 1808. Mit Hülfe des galvanischen Stroms einer äusserst starken galvanischen Säule zerlegte Humphry Davy die Alkalien und gewann das Kalium und Natrium, und die Amalgame vom Barium, Calcium, Strontium.

Nach dieser Zeit entwickelten sich die genaueren Kenntnisse der Elektricität nach allen Richtungen. Faraday ermittelte das elektrolytische Gesetz, aber hervorragende chemische Entdeckungen vermissen wir nun im Laufe der folgenden Jahre bis zur neuesten Zeit hin, wo wiederum neue wichtige Thatsachen durch elektrolytische Methoden gewonnen wurden. (Vergl. unten Bunsen, Kolbe, Wöhler und Buff.)

Im Ganzen ist die Anzahl der durch Elektrolyse von chemischen

Verbindungen gemachten bedeutenden Entdeckungen nicht gross. Es scheint fast, als dürfe man von der Elektrolyse complicirter Verbindungen weniger erwarten, als man im Hinblick auf die so tief in den Molecularzustand der Materie dringende Wirkung derselben etwa berechtigt zu sein glaubt. Nach den vorliegenden Thatsachen zu urtheilen, ist die Elektrolyse besonders zur Zerlegung binärer Körper geeignet, bei den complicirter zusammengesetzten Körpern der organischen Chemie hat sie dagegen nur in einigen Fällen Wichtiges geleistet.

Die bei der Elektrolyse binärer Körper, z. B. des Wassers, der Salzsäure, sich ausscheidenden Elemente befinden sich in dem Zustande energischer chemischer Erregung, und haben somit das Vermögen, sich mit anderen Stoffen wieder zu verbinden, in hohem Grade. Die Elektrolyse eines solchen binären Körpers giebt uns folglich auch die Mittel an die Hand, an dem einen Pole neue Verbindungen mit dem positiven, an dem anderen Pole mit dem negativen Bestandtheile des zerlegten Körpers einzuleiten, somit ist die Elektrolyse bald eine Zersetzungs-, bald eine Verbindungsmethode.

Die Körper, welche durch Elektrolyse zerlegt werden sollen, müssen flüssig sein. Man hat dieselben daher 1) in neutralen oder sauern oder alkalischen Lösungen anzuwenden, oder 2) durch Hitze in den flüssigen Zustand überzuführen.

Ist das Wasser selbst oder eine wässrige Lösung der Elektrolyt, so kann man oftmals ohne weitere Vorrichtungen die Elketroden in die Flüssigkeit eintauchen, wobei man, wo es angeht, die Leitungsfähigkeit des Wassers für den galvanischen Strom durch Ansäuern desselben oder durch Hinzufügen einer Salzlösung vermehrt. Bei der Elektrolyse des Wassers können die Bestandtheile in zwei umgestürzten mit Wasser gefüllten Cylindern aufgefangen werden, wenn man die Elektroden isolirt in das Wasser einführt, und perpendiculär über jeder derselben einen der Cylinder aufstellt. Am bequemsten ist hierzu eine Glasschale, deren Boden mit zwei Löchern versehen ist. In jedes der beiden Löcher befestigt man einen Platindraht von einigen Zollen Länge, so dass der in das Innere der später mit Wasser anzufüllenden Schale hineinragende Theil eines solchen Drahtes die Elektrode bildet. Die unten unter dem Boden befindlichen Enden der beiden Drähte setzt man bei der Operation mit den beiden Leitungsdrähten der Batterie in Verbindung.

Behufs der Elektrolyse von Salzlösungeu kann man hufeisenförmig oder in Gestalt eines U gebogene Glasröhren anwenden. In die eine Oeffnung taucht die Kathode (der —Pol), in die andere die Anode (der + Pol). Um die Producte der elektrolytischen Zersetzung zu gewinnen, kann man nach hinreichend lange fortgesetzter Einwirkung des Stroms mit der Pipette aus einem derbeiden Schenkel einen Theil der Flüssigkeit heraussaugen.

Am besten aber ist es, bei dergleichen Arbeiten, wo man eine homogene im U-Rohre befindliche Salzlösung elektrolysirt und daher so weit verändert hat, dass sich in den beiden Schenkeln nun zwei chemisch verschiedene Lösungen befinden, eine Vorkehrung zu treffen, welche die

Wiedermischung der beiden verschiedenen Lösungen verhütet. Dies geschieht dadurch, dass man das U-Rohr durch ein Diaphragma in zwei Kammern theilt. Das Diaphragma besteht aus einer Substanz, welche vom Wasser zwar durchdringlich, dabei aber so äusserst fein porös ist, dass eine Mischung der Flüssigkeit in der einen Kammer mit der der anderen nur höchst langsam vor sich gehen könnte.

Schneidet man z. B. ein U-Rohr unten in der Biegung durch, schleift die Schnittflächen genau ab, so dass beide Schenkel sich wieder zu einem ganzen U zusammensetzen lassen, spannt aber bei der Zusammensetzung ein Stück thierischer Blase hier so ein, dass der innere Canal eine Querscheidewand erhält, so hat man eine zweckmässige Vorrichtung der Art. Das Zusammenhalten der beiden Schenkel des U-Rohrs muss durch eine Fassung von Aussen ermöglicht werden.

Die thierische Blase wird vom Wasser so weit durchdrungen, dass sie, wenn die Kathode in die Mündung des einen Schenkels, die Anode in die Mündung des anderen Schenkels eingeführt wird, nachdem beide Schenkel mit einer und derselben Salzlösung angefüllt wurden, dem galvanischen Strome bei seinem Durchgange durch die Flüssigkeit kein Hinderniss entgegensetzt, während sie nach der Vollendung der Elektrolyse verhindert, dass die Säure des Salzes, die in den einen Schenkel übergegangen ist, sich mit der Base, die in den anderen Schenkel wanderte, wieder mischen könnte.

Noch besser erreicht man den Zweck durch Anwendung der Thonzellen. Die Thonzellen sind cylindrisch oder viereckig aus Thon geformte und dergestalt gebrannte Gefässe, dass der Thon sehr porös bleibt. Giesst man eine solche Thonzelle halb voll Wasser, so sieht man aussen bis zur Hälfte hinauf die weisse Farbe des Thons schwinden, die untere Hälfte wird aussen feucht, indem das Wasser die Thonmasse durchdringt.

Mit Hülfe dieser Zellen kann man folglich jene erwünschte Trennung der beiden Flüssigkeiten, welche durch den Einfluss der Kathode und Anode aus einem homogenen Elektrolyten hervorgehen, von einander getrennt erhalten. Man setzt eine solche Zelle in ein beliebiges Gefäss, füllt die Zelle und das sie umgebende Gefäss mit der Salzlösung und führt die eine Elektrode in das Innere der Zelle, die andere zwischen deren äusserer Wandung und der inneren Wandung des sie umgebenden Gefässes in die darin befindlichen Flüssigkeiten ein.

Auch in den Fällen, wo man den Elektrolyten durch Schmelzhitze verflüssigt, ist es gerathen, das Gefäss, worin die Substanz flüssig gemacht wird, in zwei Kammern zu theilen. Dient als Schmelzgefäss ein Porcellantiegel, so kann man in seine innere Höhlung ein Diaphragma von Porcellan einsetzen, das nicht ganz bis auf den Boden des Tiegels reicht. Man verfertigt es aus der ebenen Platte eines grösseren Porcellantiegeldeckels, und stellt es perpendiculär in die Mitte des Tiegels. In die eine der hierdurch gebildeten Kammern des Tiegels wird später die Anode, in die andere Kammer die Kathode eingesenkt. Bei der Zerlegung von Chloriden leichter Metalle z. B. gewährt dieses Diaphragma den Vortheil, dass das Chlor auf der einen Seite des Diaphragma's, das

Metall auf der anderen Seite desselben in dem Flusse emporsteigen kann, dass beide nach der Trennung also nicht wieder mit einander in Berührung kommen. Nähere Angaben darüber folgen unten bei der Aufführung der Methoden nebst deren Entdeckern.

Was die zur chemischen Zersetzung einer Verbindung erforderliche Beschaffenheit des galvanischen Stroms anbetrifft, so hängt die zersetzende Kraft desselben besonders von seiner Dichtigkeit ab, welche sich als Quotient aus der Polfläche, an welcher die Elektrolyse erfolgt, in die Stromstärke darstellen lässt. Wenn man also mit einer Batterie arbeitet, die einen constanten Strom durch die Leitungsdrähte entsendet, so wird der Erfolg des an und für sich constanten Stroms dennoch verschieden ausfallen müssen, wenn beim Uebergange des Stroms in den zu elektrolysirenden Körper die Dichte des Stroms grösser oder kleiner wird. Hat der —Pol eine geringe Oberfläche, so tritt der Strom mit grösserer Dichte in den Elektrolyten über, mit wachsender Oberfläche sinkt die Dichte des Stroms. Entsprechend solchen Veränderungen der Poloberfläche fällt auch der Erfolg der Elektrolyse verschieden aus. Bei der Elektrolyse der Chromchloridlösung z. B. erhält man bei möglichst kleiner Poloberfläche (geringem Querschnitt des Körpers, der den Pol bildet) metallisches Chrom, bei zunehmender Poloberfläche Chromoxydul, Chromoxyd, endlich nur noch Wasserstoff.

Von Einfluss auf den Erfolg der Wirkung des galvanischen Stroms auf einen Elektrolyten ist ferner die relative Masse seiner Gemengtheile. Vermehrt man, während bei einer solchen Arbeit Poloberfläche und Stromstärke unverändert bleiben, in der Chromchloridlösung den Gehalt an Chlorchrom, so erscheint an der Stelle des Chromoxyduls metallisches Chrom (Bunsen, in *Poggend. Annal. Bd. XCI. S. 619*).

Es folgen hiernach die speciellen Methoden, und zwar zuerst die Reductions- und Zersetzungsmethoden, dann die Verbindungsmethoden.

A. Reduciren durch Elektrolyse.

a) Das Verfahren zur Darstellung der leichten Metalle von H. Davy (1807) war folgendes. Der zu reducirende Körper, z. B. Kalihydrat, ward mit wenig Wasser in eine Platinschale gebracht, man setzte diese Schale durch einen starken Kupfer- oder Platindraht mit dem + Pole der Batterie in Verbindung. Der andere, vom negativen Ende der Batterie auslaufende Leitungsdraht wurde am freien Ende mit einer Spitze von Platin versehen.

Als man nun mit dieser Spitze das angefeuchtete Kali berührte, schied sich an derselben das Kalium aus. Die Kügelchen, welche hier erscheinen, streift man so schnell als möglich vom Drahte ab, und lässt sie in Steinöl fallen.

Aehnlich erhält man aus den höchst conc. wässrigen Lösungen von Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorbarium geringe Mengen Calcium, Strontium, Barium.

Bei diesem Verfahren verbrennt stets der grösste Theil des gewonnenen Metalls an der Luft wieder zu Oxyd.

b) Das Verfahren zur Dartsellung des Bariums, Calciums, Ammoniums von Berzelius und Pontin 1808. Man überschichtet Quecksilber mit dem aus Baryterde, Kalk und wenig Wasser gemachten dünnen Brei, und zur Darstellung des Ammoniums mit Aetzammoniak, setzt das Quecksilber mit dem —Pole der Batterie durch einen Draht in Verbindung, so dass das Quecksilber also selbst den —Pol der Batterie bildet, und führt das freie Ende des anderen am +Pole der Batterie befestigten Drahtes oder ein daran befestigtes Platinblech in die flüssige Schicht über dem Quecksilber. Es findet nun an der Quecksilberoberfläche die Reduction statt, die ausgeschiedenen Metalle Barium, Calcium und Ammonium NH_4 legiren sich sogleich mit dem Quecksilber, und man erhält hierbei also nicht unmittelbar die freien Metalle, sondern deren Amalgame. Die Metallamalgame bei Luftabschluss destillirt, lassen das Quecksilber entweichen, während ein mehr oder weniger quecksilberfreies Metall als Rückstand bleibt.

c) Methode von Bunsen 1854. Reductionen von Chloriden in concentrirter Lösung kann man auf folgende Art und Weise mit dem besten Erfolge bewerkstelligen. Man stellt einen aus Kohlenmasse verfertigten Tiegel in einen Porcellantiegel, füllt den Kohlentiegel mit Salzsäure und stellt diesen Apparat in ein Wasserbad, in welchem er heiss erhalten wird. Der Kohlentiegel steht durch Drahtleitung mit dem positiven Pole der Batterie in Verbindung. Die zu zersetzende Flüssigkeit, z. B. concentrirte Lösung von Manganchlorür, Chromchlorür, giesst man in ein aus porösem Thon verfertigtes cylindrisches Gefäss, und stellt dieses in die Salzsäure des Kohlentiegels. Taucht man nun das in einen schmalen Streifen von Platinblech auslaufende Ende eines mit dem negativen Pole der Batterie verbundenen Drahtes in die Salzlösung, so wird das Salz zersetzt, man erhält Mangan, Chrom.

Indem man den Platindraht, der den negativen Pol darstellt, amalgamirt, kann man die Dichte des Stroms noch mehr steigern, so dass aus den sehr concentrirten mit Salzsäure etwas angesäuerten Lösungen der Chloride der alkalischen Erden die Metalle ausgeschieden werden. Der amalgamirte Draht überzieht sich in einer Lösung von Chlorstrontium mit Strontiummetall, in der Lösung von Chlorcalcium mit Calciummetall, noch leichter wird aus der Lösung von Chlorbarium Bariummetall ausgeschieden, das sich an den amalgamirten Draht anlegt (Bunsen, *Poggend. Annal. Bd. XCI. S. 619*).

d) Feste Körper, die man überhaupt nicht in Form von Lösung dem galvanischen Strome aussetzen kann, oder solche, welche der Strom in wässriger Lösung nicht angreifen würde, in sofern er statt deren nur das vorhandene Wasser zersetzen würde, bringt man im geschmolzenen Zustande in den Kreis der geschlossenen galvanischen Kette. Nach Versuchen von Faraday zerlegen sich an den Elektroden die folgenden Salze:

Geschmolzenes Schwefelkalium giebt an der Kathode Kalium, an der Anode Schwefel.

Geschmolzenes Iodkalium giebt an der Anode Iod, an der Kathode Kalium.

Ebenso zerfällt, indem das Metall an der Kathode, das Metalloid an der Anode sich ausscheidet, geschmolzenes:

Iodblei in Blei und Iod,
Chlorblei in Blei und Chlor,
Chlorsilber in Silber und Chlor.
Bleioxyd in Blei und Sauerstoff.

Salpetersaures Ammoniak in Wasserstoff mit wenig Stickgas gemengt. Borsaures Bleioxyd in Blei und Borsäure und Sauerstoff.

e) Zur Reduction von durch Schmelzhitze flüssig gemachten Salzen dient ferner folgendes Verfahren von Bunsen (1852), welches dieser Chemiker zur Darstellung des Magnesiums aus dem Chlormagnesium und später zur Reduction anderer leichten Metalle anwandte.

1) Chlormagnesium wird in einem kleinen Porcellantiegel geschmolzen. Die innere Höhlung desselben hat man durch ein Diaphragma, das aus der Fläche eines porcellanen Tiegeldeckels hergestellt ist, in zwei Hälften getheilt, damit das von dem reducirten Metalle getrennte Chlor nicht wieder mit ersterem in Berührung komme. Das Chlor steigt in Folge dieser Theilung des Raums in der einen Kammer des Tiegels in die Höhe, während das Metall in der andern sich ansammelt. Auf den Tiegel legt man einen aus einem Ziegelsteine gefeilten Deckel, in den zwei Löcher gebohrt sind. In jedes der Löcher wird eine aus Bunsen'scher Kohlenmasse gefeilte Elektrode gesteckt, die eine taucht auf der einen Seite des Diaphragma's, die andere auf der anderen in das zu zersetzende Salz. In das Kohlenstück, welches die Kathode bildet und an dem das Magnesium sich ausscheiden soll, sind nach unten gerichtete Sägezähne eingeschnitten, in deren Winkeln das Metall haften bleibt. Bei der Zersetzung wird das Salz erst geschmolzen, dann legt man den Deckel auf, und verbindet nun den einen Kohlenkörper mit dem + Pole, den anderen mit jenen Zähnen versehenen mit dem — Pole der Batterie. Da das Magnesium leichter ist als das geschmolzene Salz, so steigt es auf, und wird durch die eingeschnittenen sägenförmigen Vorsprünge aufgefangen, in deren Winkeln es sich ansammelt, so dass es die Oberfläche, an welcher es wieder verbrennen würde, nicht erreichen kann. (*Annal. der Chem. und Ph. Bd. LXXXII. S. 137.*)

2) Reduction des Aluminiums nach Bunsen (1854). Die Reduction geschieht mittels desselben Apparates, der zur Darstellung des Magnesiums dient. Man wählt aber statt des Chloraluminiums das Doppelsalz von Chloraluminium mit Chlornatrium, das man durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente der beiden Bestandtheile erhält. Da dieses Doppelsalz bei viel niedriger Temperatur (bei 200°) schmilzt, als das Aluminium, so trägt man nach Vollendung der Reduction nach und nach so viel Kochsalz in dasselbe ein, dass die Mischung strengflüssig genug wird und das Aluminium nun, von der Kochsalzschlacke bedeckt, zusammenfliesst. (*Poggend. Annal. Bd. XCII. S. 648.*)

3) Matthiessen hat, im Jahre 1855 in Bunsen's Laboratorio arbeitend, vorstehende Methoden verbessert und das Calcium, Barium, Strontium in grösseren Mengen dargestellt.

Man schmilzt zunächst zwei Chloride im hessischen Tiegel zu einem leichtflüssigen Doppelsalze zusammen. So z. B. 2 At. Chlorcalcium mit 1 At. Chlorstrontium mit Zusatz von Salmiak, um die Salze mit Chlor zu sättigen. In die geschmolzene Masse im Tiegel stellt man einen Eisencylinder ein, der zum + Pol der Batterie gemacht wird. In das Innere dieses Cylinders stellt man eine fingerlange enge Thonzelle, die vorher glühend gemacht, heiss hineingebracht und mit der Schmelze vollgefüllt wird. Sie dient zur Aufnahme eines stecknadeldicken Eisendrahtes oder Kohlenstäbchens, welche Körper den —Pol der Batterie ausmachen. Man stellt diese Thonzelle so, dass das Niveau der darin befindlichen Schmelze 0,5 bis 1 Zoll höher steht als im äusseren Tiegel und regulirt das Kohlenfeuer, das den Tiegel erhitzt, dermaassen, dass das Niveau innerhalb der Thonzelle sich mit einer dünnen Kruste erstarrter Schmelze bedeckt, unter der das reducirte Metall sich ansammelt. Diese Kruste schützt dann das Metall vor der Berührung mit dem Sauerstoffe der Luft. Lässt man den Strom von 6 Bunsen'schen Kohlencylindern durch die Vorrichtung gehen, so erhält man in einer halben Stunde schon eine grosse Menge Calcium. (*Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. XCIII. S. 277.*)

f) Reduction von Cyanverbindungen. Das Cyankalium lässt sich, wie kürzlich E. Linnemann angegeben hat, da es leichtflüssig ist, schon durch den Strom einer schwachen Batterie zersetzen. Man bringt das Cyankalium im Tiegel in Fluss und taucht eine aus Gaskohle gefeilte dünne Platte als + Pol der Batterie in die geschmolzene Masse. Als —Pol dient ein Graphitstäbchen, das man durch Auslösen der zum Schreiben dienenden Graphitmasse aus einem gespaltenen gewöhnlichen Bleistifte gewinnt. Es kommt dabei viel auf die Dimension dieses letzteren, das man übrigens auch aus Kohle herstellen kann, an: stärkere aus Kohle gefeilte Stifte eignen sich nicht. An diesen Stäbchen scheidet sich sofort das Kalium aus, wenn die geschmolzene Cyankaliummasse damit berührt wird. (*Journ. f. prakt. Chem. 1858. Bd. 74. S. 185.*)

g) Reductionen durch den an der Kathode bei der Elektrolyse wässriger Lösungen auftretenden Wasserstoff. An der Kathode entwickelt sich in reinem und in angesäuertem Wasser, ferner in mit Salzen versetzten Lösungen Wasserstoff. Dagegen erscheint der Wasserstoff hier nicht, wenn man Lösungen von Sauerstoff-Salzen elektrolysirt. In der Lösung von Kupfervitriol sieht man an der Kathode keine Gasblasen aufsteigen, sondern metallisches Kupfer statt dessen den Körper beschlagen, aus dem die Kathode gebildet wurde. Es hat hier also eine Verbindung des Wasserstoffes mit dem Sauerstoffe des Kupferoxyds zu Wasser stattgefunden. Die Beobachtung, dass das auf diesem Wege ausgeschiedene Kupfer sich genau an die Gestalt der Kathode anlegt, führte zur Galvanoplastik, welche 1840 von Jacobi in Petersburg und vielleicht gleichzeitig auch von Spencer erfunden worden ist.

Auf Reductionen der Art beruhet ferner das galvanische Vergolden, Verplatiniren, Versilbern.

Eine gute Vergoldungsflüssigkeit ist folgende. Man löst Goldblech in Königswasser, dunstet die überschüssige Säure ab, und fällt die stark verdünnte Lösung mit Ammoniak in schwachem Ueberschusse. Es entsteht ein zimmtfarbener Niederschlag, den man auf ein Filter bringt und auswäscht. Den Niederschlag wäscht man ohne Unterbrechung, damit er nicht trocken werde (er besteht in Knallgold, das im trockenen Zustande einer der gefährlichsten Körper ist), und giesst nach gehörigem Auswaschen eine kaltbereitete Cyankaliumlösung auf das Filter, wodurch das Knallgold sofort zu Cyangoldcyankalium gelöst wird. Bei der Operation des Vergoldens kann man der Lösung etwas Gerbsäure oder Gallussäurelösung hinzufügen, was die Reduction des Goldes zu erleichtern scheint. Der Gegenstand, der vergoldet werden soll, wird zur Kathode der Batterie gemacht.

Zum Versilbern löst man Cyansilber in Cyankalium und verfährt übrigens ebenso wie beim Vergolden.

Zum Verplatiniren bedient man sich der Lösung von Chlorplatinkalium in Kalilauge.

B. *Zersetzungen von verschiedenen Körpern in wässriger Lösung.*

Die Wasserstoffsäuren $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}H\\Fl\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\}$ werden durch Elektrolyse zerlegt, an der Kathode erscheint Wasserstoff, an der Anode Chlor, Iod, Brom, Fluor, die sich mit dem Metalle, aus dem die Anode gebildet ist, vereinigen. Besteht die Anode aus Kohle, so entweichen hier Chlor, Iod, Brom. Die Blausäure giebt an der Kathode gleichfalls Wasserstoff, während sich an der Anode Cyan ansammelt.

Aehnlich verhält sich Eisenblausäure, die Schwefelblausäure sammelt sich an der Kathode unzersetzt an.

Die Sauerstoffsäuren in wässrigen Lösungen werden, wenn die Lösungen äusserst verdünnt sind, nicht zersetzt.

Concentrirte Phosphorsäure erzeugt aus der aus Kupfer oder Platin bestehenden Kathode Phosphormetall.

Concentrirte Schwefelsäure leitet nicht so gut als verdünnte und giebt an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Schwefel, wenn diese aus Platin bestehen. In sehr verdünnter Schwefelsäure erhält man bloss H und O und zwar schneller als bei der Elektrolyse von reinem Wasser. Besteht die eintauchende Anode aus unedlen Metallen, so lösen sich diese als schwefelsaure Oxyde.

Concentrirte Salpetersäure leitet den Strom gut, an der Anode steigt Sauerstoff auf, an der Kathode sammelt sich salpetrige Säure, endlich entweicht hier Stickoxydgas.

Salze in wässriger Lösung in den Kreis der Kette eingeschaltet, zerfallen in Base und Säure, die Base geht an die Kathode, die Säure an die Anode.

Schwefelsaures Zinkoxyd giebt an der Kathode metallisches Zink.

Schwefelsaures Eisenoxydul giebt unter dem Einflusse des starken Stroms an der Kathode metallisches Eisen.

Schwefelsaures Kupferoxyd giebt an der Kathode metallisches Kupfer, an der Anode Sauerstoff, während hier auch die Schwefelsäure sich ansammelt. Sind beide Elektroden aus Kupfer gebildet, so löst sich an der Anode gerade so viel Kupfer als an der Kathode sich metallisch ausscheidet.

C. Erzeugung von chemischen Verbindungen bei der Elektrolyse wässriger Flüssigkeiten an der Anode. Der elektrolytisch an der Anode ausgeschiedene Sauerstoff wirkt ausnehmend stark oxydirend auf oxydirbare Körper. Er verwandelt in der unmittelbaren Nähe der Anode befindliche Oxyde in Hyperoxyde und noch höher oxydirte Verbindungen.

Bei der Elektrolyse des Wassers erhält man, wenn der Strom mit geringer Dichtigkeit in das Wasser, das auch schwach angesäuert sein kann, geht, bekanntlich genau 2 Maass Wasserstoff gegen 1 Maass Sauerstoff. Unter gewissen Umständen aber bleibt ein Quantum Sauerstoff aus. Dieses geschieht namentlich bei starkem Ansäuern des Wassers durch Schwefelsäure, Abkühlen des zu zersetzenden Wassers, bei starken Strömen und kleinen Polflächen. Meidinger hat 1853 (*Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. LXXXVIII. S. 57*) nachgewiesen, dass unter solchen Umständen Wasserstoffsuperoxyd sich bildet.

Bei der Elektrolyse der Lösung von Silber in Salpetersäure bildet sich an der Anode Silberhyperoxyd, wie zuerst von Ritter beobachtet wurde. Fischer wies später nach, dass dieser Körper nicht reines Hyperoxyd, sondern eine Verbindung desselben mit Salpetersäure ist.

Manganoxydsalze, in wässriger Lösung elektrolysirt, setzen an der Anode Manganhyperoxyd ab (Balard).

Bleisalze geben an der Anode Bleihyperoxyd, an der Kathode Blei.

Die Eisensäure, FeO_3, eine noch höhere Oxydationsstufe als die der Hyperoxyde, bildet sich leicht, wenn man in ein U förmig gebogenes Glasrohr concentrirte Kalilauge einfüllt, und nun in die eine Mündung des Rohres die Kathode aus Platinblech, in die andere Mündung des Rohrs die Anode aus Gusseisen (einem Stabe von Gusseisen) einführt. Schliesst man nun die Kette, so färbt sich in wenigen Minuten die Kalilauge an der Anode durch entstandenes eisensaures Kali roth. Man bedarf dazu eines starken Stroms, etwa des durch 12 Kohlenzinkpaare erzeugten.

Ozonbildung. Zersetzt man Wasser durch den galvanischen Strom, an Elektroden von Platin oder Gold, so ist dem aus der positiven Elektrode (der Anode Faraday's) entwickelten Sauerstoffe stets Ozon beigemengt. Bestehen die Elektroden aus oxydirbaren Metallen, so erhält man kein Ozon.

Man erhält am Sauerstoffpole unter gewissen Umständen auch Verbindungen des Wasserstoffs. Metalle wie Zink, Eisen, für sich in verdünnte Säure gestellt, lösen sich, indem sie sich oxydiren,

unter Wasserstoffentwicklung auf. Macht man sie zur Anode, so entwickelt sich der Wasserstoff nicht an diesen Metallen, sondern gegenüber an der Kathode. Bei einem Versuche, der über das Verhalten des Aluminiums unter ähnlichen Bedingungen Aufschluss geben sollte, entdeckten Wöhler und Buff 1857 das selbstentzündliche Siliciumwasserstoffgas.

Leitet man den galvanischen Strom, den eine aus 8—10 Bunsenschen Paaren zusammengestellte Batterie liefert, in Kochsalzlösung, indem ein Stab von siliciumhaltigem Aluminium als positives Ende der Kette in die Kochsalzlösung eintaucht, so entwickelt sich sofort ein Gas, dessen Blasen, so wie sie am Spiegel der Flüssigkeit platzen, sich entzünden. Dieses Gas ist Siliciumwasserstoff. Ebenso wie Phosphorwasserstoff an der Luft sich entzündet und darauf Ringe von Phosphorsäure und Wasserdampf von dem Orte, wo die Verpuffung statthatte, emporsteigen, entzündet sich auch dieses Gas, und man sieht dann auch hierbei weisse Ringe, gebildet durch feinvertheilte Kieselsäure und Wasserdampf, sich erheben. (Wöhler u. Buff, *Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1857. Auch Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. CIII. S. 218.*)

Oxydation organischer Verbindungen durch Elektrolyse. Der elektrolytisch an der Anode ausgeschiedene Sauerstoff wirkt auf die Verbindungen zusammengesetzter organischer Säureradicale stark oxydirend ein (Kolbe 1848 und später).

Indem eine auf 0° abgekühlte concentrirte Lösung von valeriansaurem Kali durch den Strom von 6 Bunsen'schen Kohlenzinkelementen zersetzt wurde (Elektroden von Platin), entwickelten sich bei Versuchen, die Kolbe anstellte, an beiden Polen lebhaft Gase, am negativen erscheint nur Wasserstoff, am positiven dagegen Kohlensäure, und der Kohlenwasserstoff C_8H_8 Butylen. Zugleich scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit am positiven Pole eine leichte ölige Flüssigkeit aus, welche eine Mischung von zwei Substanzen ist. Die eine derselben wird durch Kali in weingeistiger Lösung unter Bildung von valeriansaurem Kali zersetzt, und scheint Valeriansäure-Butyläther C_8H_9O, $C_{10}H_9O_3$ zu sein.

Der andere Bestandtheil jener öligen Flüssigkeit ist eine farblose leichte ölartige Flüssigkeit, das Butyl C_8H_9. (*Chem. Soc. Mem. III. 378. Centralbl. 1849. S. 325*). Kolbe nannte das Butyl C_8H_9 der Zeit Valyyl, welcher Name aber, da er an die Valeriansäurereihe mit C_{10} erinnert, später beseitigt worden ist.

Aehnlichen Erfolg hatte Kolbe ferner bei der Elektrolyse des essigsauren Kali's, das dabei in Methyl C_2H_3 und Kohlensäure zerfiel. Die Wirkung des galvanischen Stroms bei der Zersetzung dieser Salze erklärt Kolbe folgendermaassen. Es tritt ein:

1) Zerlegung der Säure in einen Kohlenwasserstoff $C_{2n}H_{2n+1}$;

2) Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs zu einem Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$;

3) Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{2n}H_{2n+1}$ zu Oxyd, wie es folgende Formeln bezüglich der Elektrolyse des valeriansauren Kali's ausdrücken:

1) $C_{10}H_{10}O_4$ Valeriansäure $+ O = C_8H_9 + 2\,CO_2 + HO$.
2) C_8H_9 Butyl $+ O = C_8H_8$ (Ditetryl, Butylen) $+ HO$.
3) C_8H_9 Butyl $+ C_{10}H_{10}O_4 + O = C_8H_9O, C_{10}H_9O_3 + HO$.
(Kolbe, *Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. LXIX. S. 257.*)

Ganz analog ist die Zersetzung der Essigsäure und Buttersäure, welche Kolbe ebenfalls verfolgt hat.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \text{ Essigsäure } + O = C_2H_3 + \text{Methyl } C_2O_4 + HO$$

$$\left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \text{ Buttersäure } + O = C_6H_7 \text{ Propyl } + C_2O_4 + HO.$$

D. **Erzeugung von chemischen Verbindungen an der Kathode.** Während bei der Elektrolyse des reinen oder angesäuerten Wassers unter der Voraussetzung, dass keine der Elektroden einen der Bestandtheile des Elektrolyten binde, an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff erscheint, können beide Gase an den ihnen entsprechenden Orten unter Umständen vermisst werden. Ist die Anode von oxydirbaren Körpern umgeben, so nehmen diese den Sauerstoff auf, und jene Oxydationen, welche in den vorstehenden Artikeln beschrieben wurden, beruhen auf einer solchen Verbindungsfähigkeit mit dem elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffe.

Dasselbe gilt nun auch bezüglich des an der Kathode ausgeschiedenen Wasserstoffs. Ist die Kathode von leicht reducirbaren Körpern umgeben, so vermisst man auch hier die Entwickelung von Wasserstoffgas, dieses verbindet sich mit dem Sauerstoffe eines Oxyds zu Wasser, mit einem Worte, die Elektrolyse bedingt jetzt unmittelbar nach ihrer Vollendung eine neue Verbindung des Kathions mit irgend einem der vorhandenen Bestandtheile.

Schon die oben S. 140 erwähnten Reductionen durch den galvanischen Strom, welche bei der Galvanoplastik Anwendung finden, gehören streng genommen wohl hierher, man muss auch bei jenen wohl annehmen, der Strom wirke nicht unmittelbar auf das in einer Lösung befindliche Oxyd, sondern zersetze direct das vorhandene Wasser, und die Reduction des Metalloxyds erfolge erst durch die secundäre Einwirkung des Wasserstoffs auf dasselbe.

Ausser behufs solcher Reductionen macht man von dieser Art und Weise den Wasserstoff mit dem Sauerstoffe eines Oxydes zu verbinden noch Gebrauch, um stark und constant wirkende Batterien herzustellen.

In der Daniell'schen Batterie besteht die als flüssiger Leiter mit jedem negativen Theile der galvanischen Elemente (Zinkkupferelement) in Berührung kommende Flüssigkeit in einer Kupfervitriollösung. Der Zweck derselben ist hier die Wasserstoffausscheidung zu verhüten. Statt der nicht leitenden Gasbläschen, welche das Kupfer der Zinkkupferelemente bedecken würden, beschlägt jetzt das Kupfer wieder mit Kupfer und der Strom bleibt somit constant.

In der Grove'schen und Bunsen'schen Batterie wendet man statt der Kupfervitriollösung conc. Salpetersäure, oder mit chromsaurem Kali versetzte Schwefelsäure an. Der Sauerstoff der Salpetersäure oder der

Chromsäure verbindet sich sofort mit dem an der Kohle in der Bunsenschen und an dem Platin in der Grove'schen Batterie sich ausscheidenden Wasserstoffe zu Wasser, und somit bleiben jene negativen Hälften der galvanischen Elemente stets in continuirlicher Berührung mit dem flüssigen Leiter. In allen diesen Fällen wird der Wasserstoff im Ausscheidungsmomente wieder zu einer Verbindung genöthigt.

Einige wenige andere Fälle, wo an der Kathode Verbindungen erzeugt werden, sind folgende:

Bringt man in einen langen Glastrog eine gesättigte Salmiaklösung (Wasser mit Salmiakstücken), taucht an dem einen Ende des Trogs eine Zinkkugel als Anode, an dem anderen die Kathode von Platin ein und schliesst die Kette einer sechspaarigen Grove'schen Batterie, so scheidet sich an der Kathode eine schwammige blättrige, dem Graphit ähnliche Masse aus, die eine Stickstoffzinkverbindung zu sein scheint (Grove, *phil. Mag. p. 19. 98*).

Auf ähnliche Weise liefern

Nickel : Stickstoffnickel,
Gold : Stickstoffgold.

Elektrolysirt man ein Kupfervitriollösung durch einen mässig starken Strom, so scheidet sich an der Kathode Kupferwasserstoff aus (Poggendorff, *Poggend. Annal. 75. S. 337*).

IV. CAPITEL.

TYPUS $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$.

Das diesem Capitel als Charakteristik vorgeschriebene Symbol ist der Wasserstofftypus. Man kann denselben füglich auch Metalltypus nennen, weil vorzugsweise das chemisch active Molecul der Metalle sich dadurch ausdrücken lässt, während unter den Metalloiden nur vier Elemente sich vorfinden, welche demselben Typus sich unterordnen lassen. Diese letzteren sind Chlor, Iod, Brom und Fluor.

Die Anzahl der diesem Typus angehörigen Metalloide ist also im Vergleich mit der der dahin zu zählenden Metalle gering, dafür aber ist jener Typus gerade bei diesen wenigen Metalloiden besonders deutlich ausgesprochen und insofern wir nun die Metalle als positive Elemente, die Metalloide als negative einander gegenüberstellen, sind wir berechtigt, den Typus einmal durch Substitution von negativen, ein andermal durch Substitution von positiven Elementen gegen α H oder β H zu modificiren.

Der Wasserstofftypus ist

einatomig in der Gestalt $\left.\begin{matrix}\alpha H\\\beta H\end{matrix}\right\}$

zweiatomig in der Gestalt $\left.\begin{matrix}\alpha H_2\\\beta H_2\end{matrix}\right\}$

dreiatomig in der Gestalt $\left.\begin{matrix}\alpha H_3\\\beta H_3\end{matrix}\right\}$

Die verschiedenen Reihen von Verbindungen, welche in diesem Capitel vorkommen können, sind folglich bezüglich jeder dieser drei Formen fünferlei Art.

1) Solche, welche dadurch entstehen, dass die αH allein durch ein negatives Element oder negatives (sauerstoffhaltiges) Radical ersetzt werden. Alle diese Verbindungen sind starke Säuren, da die im Typus stehen gebliebenen βH leicht gegen Metalle ausgewechselt werden.

2) Verbindungen, welche durch gleichzeitige Vertretung der αH und βH durch negative Elemente und Radicale hervorgehen; die hierher gehörigen Körper entsprechen den Anhydriden des folgenden Capitels.

3) Verbindungen, welche in Folge einer Vertretung blos der βH durch ein positives Radical entstehen. Die Verbindungen der auf solche Weise abgeleiteten Körper entsprechen den Alkoholen des folgenden Capitels.

4) Durch gleichzeitige Substitution der αH und βH durch positive Radicale und Elemente hervorgehende Verbindungen.

5) Endlich erhält man, indem man die αH durch negative, die βH durch positive Radicale ersetzt, eine Klasse von Körpern, in denen die elektrochemischen Eigenschaften, welche dem Typus einerseits vom negativen, andererseits vom positiven Radicale ertheilt werden, durch den Gegensatz der vorhandenen Radicale sich ausgleichen. Es sind die Salze der unter 1) angeführten Säuren, welche man auch ohne Weiteres mit den Säuren selbst in ein und dieselbe Reihe zusammenstellen kann, da der Wasserstoff, sobald er durch Metalle vertretbar angesehen wird, selbst den positiven Radicalen beigezählt werden muss, womit dann die Klasse von Verbindungen, welche durch diese fünfte Combination entstand, wieder verschwindet.

Wenn man auf solche Art und Weise Salze und Säuren in eine Reihe zusammenstellt, so muss man annehmen, die Wasserstoffatome in dem Typus der Säure seien weniger intensiv positiv als die Atome der Metalle. Die Intensität des negativen Zustandes, in dem das Chlor in der Chlorwasserstoffsäure sich befindet, als constant angesehen, muss man nun bei der Vergleichung von verschiedenen positiven Elementen, z. B. von H, Fe, K, die Voraussetzung machen, die Intensität ihres positiven Zustandes sei verschieden; bei dem folgenden Beispiele 1) überwiege der Einfluss des Chlors, bei 2) weniger, bei 3) sei er vollständig ausgeglichen, so dass also

1) die Verbindung $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ als eine Säure,

2) die Verbindung $\left.\begin{matrix}Fe\\Cl\end{matrix}\right\}$ als ein sauer reagirendes Salz,

3) die Verbindung $\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$ als ein neutrales und neutralreagirendes Salz erscheint. Dasselbe gilt für die zweiatomigen und dreiatomigen Typen.

Diejenigen Verbindungen, welche durch den einatomigen Typus ausgedrückt werden, sind als von den durch den zwei- und dreiatomigen Typus angehörigen ganz verschiedene zu betrachten. Als die Ursache, ob eine Verbindung einatomig oder zweiatomig ist, sehen wir gewisse Zustände der Radicale und Elemente an. Ein Radical und Element im einatomigen Zustande erzeugt eine Verbindung von einem einatomigen Typus. Geht ein Radical in den zwei- oder dreiatomigen Zustand über, so erzeugt es auch einen zwei- oder dreiatomigen Typus. Der ganze Zusammenhang unter den drei verschiedenen Typen beruht also auf dem möglichen Uebergange eines und desselben Radicals oder Elements von

dem einen in den anderen dieser drei, vielleicht auch in noch mehrere derartige Zustände.

Es stehen uns nun in der That schon jetzt einige Mittel zu Gebote, durch welche wir willkürlich ein Element oder Radical aus dem einen in einen anderen Zustand versetzen können, was durch die folgenden Betrachtungen, die sich indessen nicht blos auf Verbindungen, welche dem Wasserstofftypus allein angehören, sondern auch auf beliebige andere erstrecken, weiter dargelegt werden soll.

Das Radical C_6H_5 z. B. ist in der aus dem Propylen C_6H_6 darstellbaren Iodverbindung C_6H_5I einatomig und giebt, wenn es mit oxalsaurem Silberoxyd behandelt wird, Oxalsäure-Akryläther, aus dem man bei der Zersetzung mit Kali den einatomigen Akrylalkokol $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ erhält. Stellt man dagegen aus den Iodpropylen C_6H_5I die Tribromverbindung $C_6H_5Br_3$ dar, so ist das Radical C_6H_5 neben der Gruppe Br_3 dreiatomig geworden, durch Behandeln desselben mit essigsaurem Silberoxyd geht es eine Verbindung mit drei At. Essigsäure ein, es entsteht unter Abscheidung von Bromsilber das Triacetin, welches beim Verseifen mit Baryt in Glycerin und essigsauren Baryt sich umsetzt. Das Glycerin $C_6H_8O_6$ aber gehört dem dreiatomigen Wassertypus an, und das Radical Glyceryl $= C_6H_5$ ist selbst dreiatomig.

Hier erscheint also die Berührung mit verschiedenen Mengen Iod und Brom als die Ursache, welche die Elementengruppe C_6H_5 einmal einatomig, ein andermal dreiatomig hervorgehen lässt.

Bei dem Ueberblicke über alle die Fälle, wo man bis jetzt eine solche Veränderung des Substitutionsäquivalentes hervorbrachte, wie hier, wo das Radical C_6H_5 einmal H, ein andermal H_3 ersetzt, wird man finden, dass stets ein Contact mit Chlor, Iod oder Brom vor der Modification statthatte.

Ein anderes Beispiel liefert uns das Chloroform C_2HCl_3. Das darin enthaltene Radical C_2H Protyl kann, weil es unpaarzahlig ist, einatomig oder dreiatomig sein, und die einatomige Form existirt gewiss, denn von der

$$\text{Alkoholreihe}\quad \overset{1.}{\left.\begin{matrix}C_2H\\H\end{matrix}\right\}O_2}\quad \overset{2.}{\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2}\quad \overset{3.}{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2}\ ;$$

ist eben das letzte Glied (Nro. 3) der bereits dargestellte einatomige Akrylalkohol. Dagegen erhielt Hofmann bei der Behandlung des Anilins mit Chloroform eine Verbindung, in der das Protyl C_3H dreiatomig auftritt. Das Chloroform hat daher wohl selbst die Formel

$$\left.\begin{matrix}C_2H\\Cl_3\end{matrix}\right\}$$

wobei C_2H als Vertreter von αH_3 des dreiatomigen Wasserstofftypus erscheint.

Während also das Protyl C_2H in der obigen Alkoholreihe jedenfalls einatomig enthalten ist und C_2H darin stets H substituirt, hat dieselbe Elementengruppe (das Protylen) C_2H, nachdem sie im Chloroform mit

drei Aeq. Chlor in Contact befindlich war, ein dreimal so grosses Substitutionsäquivalent angenommen.

Es kommt sogar vor, dass aus einer und derselben Elementengruppe bei einer Reaction sich ein Theil der darin vorhandenen Elemente unpaarzahlig zu einem einatomigen Radical anordnet, während bei einer anderen Reaction sich aus demselben Complex ein Theil der vorhandenen Atome paarzahlig zu einem zweiatomigen Radical organisirt.

Aus dem Bittermandelöle $C_{14}H_6O_2$ wird durch Oxydation an der Luft, ebenso wie aus dem Aldehyde $C_4H_4O_2$ die einatomige Essigsäure $C_4H_4O_4$ hervorgeht, die einatomige Benzoesäure $C_{14}H_6O_4$. Behandelt man dagegen Bittermandelöl mit Phosphorsuperchlorid, so erhält man das sogenannte Chlorbenzol $C_{14}H_6Cl_2$, welches sich nun aber nicht mehr auf einen einatomigen Typus beziehen lässt, die daraus abgeleiteten Verbindungen zeigen vielmehr, dass eine Umsetzung dergestalt stattgefunden hat, dass in letzterem Falle eine paarzahlige Anordnung der Elemente eintrat, während in ersterem Falle, bei der Bildung der Benzoesäure, das Radical unpaarzahlig angeordnet wurde. Es ist nämlich

Benzoesäure $= \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Das Radical derselben $= C_{14}H_5O_2$ unpaarzahlig, einatomig.

Chlorbenzol $= \left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$. Das Radical desselben $= C_{14}H_6$ paarzahlig, zweiatomig.

Das letztere Radical $C_{14}H_6$ lässt sich nun aus dem Chlorbenzol in andere Verbindungen umsetzen, es bildet auch einen Alkohol

den Benzolalkohol $\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ HH \end{matrix}\right\} O_4$ (Limpricht 1857)

d. i. der zweiatomige Alkohol der Benzoylreihe, so dass die zweiatomige Natur des Radicals $C_{14}H_6$ nun in einer ganzen Reihe von Verbindungen unverändert erhalten bleibt.

So räthselhaft nun auch die Natur dieser Umsetzung sein mag, so sind die angeführten Beispiele Facta, welche beweisen, dass es eine dem Chlor, Iod, Brom zukommende Eigenschaft ist, das Substitutionsäquivalent damit in Contact gekommener Radicale unter gewissen Umständen zu verändern.

Auf dem verschiedenen Substitutionsäquivalente einer und derselben Atomgruppe und der Allgemeingültigkeit der Gesetze der paarzahligen Formeln mögen mancherlei Isomerien beruhen. Die einzelnen Verbindungen, welche sich als dem Sumpfgase C_2H_4 gleichartig zusammengesetzt betrachten lassen, sind vielleicht drei verschiedenen Reihen zugehörige Formen, die sich folgendermaassen aus verschiedener Anordnung der Elemente in dem Sumpfgase selbst ableiten lassen:

Einatomiges Sumpfgas Methylwasserstoff	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\}$	Chlormethyl	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ Cl \end{matrix}\right\}$
Zweiatomige Modification Methylenwasserstoff	$\left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$	Methylenchlorür	$\left.\begin{matrix} C_2H_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$
Dreiatomige Modification Protylenwasserstoff	$\left.\begin{matrix} C_2H \\ H_3 \end{matrix}\right\}$	Chloroform	$\left.\begin{matrix} C_2H \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$

Zu den vorigen Bedingungen, welche Umänderungen des Zustandes eines Radicals zur Folge haben, sind dann noch diejenigen zu zählen, unter welchen ein Chlorür in ein Chlorid umgewandelt wird. Wenn das Zinn einmal ein Chlorür $\left.\begin{matrix}Sn,\\Cl\end{matrix}\right\}$, ein andermal ein Chlorid $\left.\begin{matrix}Sn,,\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ erzeugt, so müssen wir annehmen, dass in ersterem Falle Sn, in einen einatomigen, in letzterem Falle Sn,, in einen zweiatomigen Zustand versetzt wurde, und mit Berücksichtigung der nächstfolgenden Capitel, wären auch noch die Fälle, wo ein Metall ein Oxydul $\left.\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right\}O_2$ und die anderen, wo es ein Oxyd $\left.\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right\}O_4$ bildet, hier zu erwähnen, um einen Ueberblick über die Mittel zu geben, die uns zur Ueberführung der einatomigen Radicale und Typen in mehratomige zu Gebote stehen.

Was nun die in diesem Capitel abgehandelten Methoden betrifft, so bilden dieselben drei Gruppen, welche durch die Benennungen

A. Darstellungsmethoden,

B. Scheidungsmethoden,

C. Behandlungsmethoden,

von einander unterschieden und in der hiermit angegebenen Ordnung nach einander aufgeführt werden.

Unter der Rubrik A. sind nur solche Verfahrungsarten zur Darstellung von Körpern aufgenommen, deren Erfolg in Bezug auf die Reaction, welche den neuen Körper erzeugt, durch eine bestimmte Gleichung ausgedrückt werden kann.

Unter der Rubrik B. sind die allgemeiner angewandten und gewissermaassen methodisch gewordenen Verfahrungsarten aufgeführt, durch welche Körper aus verschiedenen Materialien, von welchen sie einen Gemengtheil ausmachen, gewonnen (isolirt) werden können.

Endlich sind unter der Rubrik C. die Mittel und Wege angegeben, welche häufiger behufs der Umwandlung der diesem Capitel untergeordneten Verbindungen und zur Herstellung von Abkömmlingen von diesen letzteren in Gebrauch gekommen sind.

A. Darstellungsmethoden.

Die Verbindungen, um deren Darstellung es sich hier handelt, haben verschiedene Charaktere. Die einen sind entschiedene Säuren, andere entsprechen den Anhydriden des folgenden Capitels, noch andere den Alkoholen, und endlich entspricht eine vierte Abtheilung derselben den Aethern. Dabei erscheint es zulässig, für jede dieser vier Gruppen die Existenz ein-, zwei- und dreiatomiger Verbindungen vorauszusetzen, obschon die bis jetzt wirklich dargestellten Verbindungen, wenn man sie von diesen drei Gesichtspunkten aus in Reihen zusammenstellt, nur sehr lückenhafte Reihen liefern. Bei der Anordnung des Nachfolgenden sind folgende vier Abschnitte zur Erleichterung der Uebersicht über den be-

handelten Stoff gemacht worden, welche den vier Hauptabschnitten des folgenden Capitels entsprechen.

I. Methoden zur Darstellung der Säuren und deren Salze.
II. Methoden zur Darstellung der Anhydride.
III. Methoden zur Darstellung der den Alkoholen entsprechenden Verbindungen.
IV. Methoden zur Darstellung der Aether dieses Capitels.

In jedem dieser Abschnitte werden zuerst die dahingehörigen Verbindungen der Elemente (die unorganischen Verbindungen) und dann die der zusammengesetzten Radicale (die organischen Verbindungen) ins Auge gefasst, dabei stehen die einatomigen voran, ihnen folgen die zweiatomigen und letzteren wiederum die dreiatomigen Verbindungen.

I. METHODEN ZUR DARSTELLUNG DER SÄUREN UND SALZE,

welche den Typen $\left.\begin{matrix}\alpha H\\ \beta H\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}\alpha H_2\\ \beta H_2\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}\alpha H_3\\ \beta H_3\end{matrix}\right\}$ angehören.

1) Einatomige.

Die hierher gehörigen Verbindungen sind die sogenannten unorganischen Wasserstoffsäuren, wie Salzsäure, Iod-, Brom- und Fluorwasserstoff und die Salze dieser vier Säuren, welche, wie schon oben dargelegt wurde, ohne Weiteres mit denselben in ein und dieselben Reihen zusammengestellt werden können, wenn man die Wasserstoffatome, welche oben mit β bezeichnet worden sind, selbst als den Metallen zu coordinirende Atome ansieht. Ausserdem gehören die Chloride, Bromide, Iodide von Alkoholradicalen hierher.

a) Allgemeine Methoden zur Ueberführung der Elemente Chlor, Iod, Brom in die Wasserstoffsäuren.

Chlorwasserstoffsäure $\left.\begin{matrix}Cl\\ H\end{matrix}\right\}$

Bromwasserstoffsäure $\left.\begin{matrix}Br\\ H\end{matrix}\right\}$

Iodwasserstoffsäure $\left.\begin{matrix}I\\ H\end{matrix}\right\}$

Bringt man Phosphor unter Wasser, und fügt nach und nach Iod oder Brom hinzu, oder leitet Chlor hinein, so bildet sich momentan Phosphor-Iodid, -Bromid oder -Chlorid, PX_3, wenn X jedes beliebige der drei Elemente Clor, Iod oder Brom bedeutet. Diese Körper zersetzen sich mit Wasser sofort und geben nach der Gleichung

$$2.\ PX_3 + 3.\ \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2 = 2.\ PO_3 + 6.\ \underbrace{\left.\begin{matrix}X\\ H\end{matrix}\right\}}_{\text{Wasserstoffsäure.}}$$

die entsprechende Wasserstoffsäure.

Zur Herstellung der unorganischen Wasserstoffsäuren stehen dem Chemiker häufig Verbindungen zu Gebote, aus denen dieselben, und zwar

alle vier oben genannten, leicht gewonnen werden, und die Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure würde man wohl selten anders als auf folgende Weise, die erstere aus dem Kochsalze, die letztere aus dem Flussspathe, gewinnen:

$$2.\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}S_2O_4\\HH\end{matrix}\right\}O_4} = \underset{\text{Schwefels. Natron.}}{\left.\begin{matrix}S_2O_4\\NaNa\end{matrix}\right\}O_4} + 2.\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}\text{ Salzsäure.}$$

$$2.\left.\begin{matrix}Ca\\Fl\end{matrix}\right\} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{\left.\begin{matrix}S_2O_4\\HH\end{matrix}\right\}O_4} = \underset{\text{Schwefels. Kalk.}}{\left.\begin{matrix}S_2O_4\\CaCa\end{matrix}\right\}O_4} + 2.\left.\begin{matrix}Fl\\H\end{matrix}\right\}\text{ Fluorwasserstoff.}$$

Bei dem oben angegebenen allgemeinen Verfahren der Erzeugung dieser Wasserstoffsäuren bedingen die Verbindungen des Phosphors mit Iod, Brom und Chlor eine Wasserzersetzung, in deren Folge phosphorige Säure und jene Wasserstoffsäuren erzeugt werden. Man kann die zur Umwandlung von Iod oder Brom in die entsprechenden Wasserstoffsäuren erforderliche Wasserzersetzung auch durch andere Körper bewerkstelligen. Es eignen sich dazu schwefligsaure Salze. So erhält man (nach Méne) zufolge der Gleichungen:

$$\underset{\text{Schwefligs. Natron.}}{\left.\begin{matrix}S_2O_2\\NaNa\end{matrix}\right\}O_4} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Schwefels. Natron.}}{\left.\begin{matrix}S_2O_4\\NaNa\end{matrix}\right\}O_4} + 2.\underset{\text{Bromwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Schwefligs. Natron.}}{\left.\begin{matrix}S_2O_2\\NaNa\end{matrix}\right\}O_4} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Schwefels. Natron.}}{\left.\begin{matrix}S_2O_4\\NaNa\end{matrix}\right\}O_4} + 2.\underset{\text{Iodwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}I\\H\end{matrix}\right\}}$$

Bromwasserstoff und Iodwasserstoff, wenn man schwefligsaures Natron mit Iod oder Brom und der erforderlichen Menge Wasser destillirt.

Anmerkung. Bezüglich der Bereitung der Fluorwasserstoffsäuren mag noch Folgendes bemerkt werden. Der Flussspath, den man zu ihrer Darstellung stets anzuwenden hat, ist stets kieselsäurehaltig. Die zuerst übergehende Flusssäure enthält daher auch immer Kieselfluorwasserstoff. Man muss diesen Theil folglich verwerfen.

A. Stromeyer (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C. S. 80*) entwickelt die Flusssäure aus einem Bleigefässe, das man sich aus einem weiten Bleirohre herstellt. Man gräbt ein etwa fusslanges Stück von einem solchen Rohre in Sand ein, füllt es mit Sand an, jedoch so, dass derselbe nicht ganz den Rand erreicht, und giesst nun flüssiges Blei in den leergebliebenen Theil, den man vorher blank geschabt hat. Das eingegossene Blei schliesst das Rohr, indem es mit dem Rande zusammenschmilzt, und bildet den Boden des Destillirgefässes. Man füllt nun die Schwefelsäure und den Flussspath ein, lässt eine Zeit offen stehen, damit der Fluorkiesel entweicht, und schliesst die Oeffnung durch einen Kork, in welchem ein engeres Bleirohr als Gasleitungsrohr eingefügt ist.

Die erhaltene Flusssäure kann nach Staedeler (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVII. S. 137*) in aus Guttapercha oder vulkanisirtem Kautschuck dargestellten Gefässen aufbewahrt werden.

b) Darstellung der unorganischen Salze $\left.\begin{matrix}X\\M\end{matrix}\right\}$ der Wasserstoffsäuren.

In diesem Symbole bedeutet X ein negatives Element oder Radical und M ein Metall oder positives Radical.

1) Darstellung der Salze der Chlor-, Iod-, Brom- und Fluor-Wasserstoffsäure $\left.\begin{matrix}M\\Cl\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}M\\I\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}M\\Br\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}M\\Fl\end{matrix}\right\}$.

Ist M ein Metall der Kalium-, Calcium- oder Magnesiumgruppe, so erhält man die Salze dieser Reihen durch Sättigen des Oxyds oder des kohlensauren Salzes derselben Metalle durch die freie Säure. Für einzelne Salze, welche wegen technischer oder medicinischer Verwendung häufig dargestellt werden, hat man specielle Methoden erfunden, um dieselben vortheilhaft in grösseren Mengen erhalten zu können. Das Iodkalium z. B. wird meist nach einem der folgenden Verfahren gewonnen.

Man bringt Zink oder Eisen unter Wasser mit Iod zusammen, wobei das Metall im Ueberschusse zugegen ist, und erzeugt zunächst Eisenjodür, Zinkjodür. Die Lösungen werden dann durch die gerade ausreichende Menge von kohlensaurem Kali ausgefällt. Man dunstet die Lösung der Salze ein und reinigt das Salz durch Umkrystallisiren (Le Royer und Dumas).

Oder man löst Iod in Aetzkalilauge, bis das Iod so eben vorzuherschen und die Flüssigkeit sich zu bräunen anfängt. Zu dieser Zeit ist das Kali theils in Iodkalium, theils in jodsaures Kali umgesetzt. Man wandelt nun das iodsaure Salz in Iodkalium um. Dieses geschieht entweder sogleich in der Flüssigkeit durch Hinzubringen reducirender Mittel, z. B. durch Einleiten von Schwefelwasserstoff (Turner), oder durch Eintrocknen der Lösung und Glühen des Salzrückstandes. Das iodsaure Kali hinterlässt nach dem Glühen Iodkalium.

Nach einem anderen Verfahren von v. Liebig stellt man durch Hinzufügen von Iod zu Schwefelbariumlösung Iodbariumlösung dar, und erzeugt nun Iodkalium durch Hinzubringen einer äquivalenten Menge schwefelsauren Kali's, wobei der Baryt als schwefelsaurer Baryt abgeschieden wird.

Für den Fall, wo M ein Metall der Aluminiumgruppe ist, hat man verschiedene Wege zur Herstellung der Salze eingeschlagen. Die dieser Gruppe angehörigen dargestellten Salze sind folgende:

Einfach-Chlorcer,	Einfach-Chloryttrium,	Einfach-Chlorzirkon,
Einfach-Iodcer,	Einfach Iodyttrium,	
Einfach-Bromcer,	Einfach-Bromyttrium,	Einfach-Bromzirkon,
Einfach-Fluorcer,	Einfach-Fluoryttrium,	Einfach-Fluorzirkon,
Einfach-Fluorthor,	Einfach-Fluorchrom,	Einfach-Fluortitan,
Einfach-Chlorthor,	Einfach-Chlorchrom,	Einfach-Chlortitan,
Einfach-Bromthor.		

1) Die wässrigen Lösungen dieser Körper erhält man durch Auflösen der Oxydule von der Formel des einatomigen Wassertypus R_2O_2 (oder bei Anwendung der dualistischen Formeln RO) in den freien Wasserstoffsäuren. Die Fluoride sind meist alle auf solchem Wege von Berzelius dargestellt worden. Beim Eindunsten der Lösungen erhält man häufiger mit Oxyd gemengtes Chlormetall, Brom-Iodmetall.

2) Wo die darzustellenden Verbindungen unlöslich sind, fällt man ein lösliches Salz derselben durch ein lösliches Salz des Chlors, Iods, Broms, Fluors. Fluorkaliumlösung zur Lösung von Yttrium-, Thor-, Ceroxydulsalzen, Chromoxydulsalzen (?Moberg) hinzugesetzt, scheidet Fluormetalle als unlösliche Salze aus.

3) Man verbrennt das Metall oder Schwefelmetall im Dampfe vom Chlor, Iod, Brom, indem man über das in einem Glasrohre oder Kugelrohre befindliche Metall oder Schwefelmetall jene Dämpfe oder Gase hinleitet und zweckmässig erhitzt. Cer verbrennt in Chlor (Mosander). Ebenso Zirkonium.

4) Durch Destilliren von Titanoxyd mit Flussspath und Schwefelsäure ensteht vielleicht TiFl?

5) Durch Glühen der Mischung des Oxyds mit Kohle in einem Strome von Chlor, Brom. So ist das Chlorzirkonium, Chlorthor, Chloryttrium dargestellt worden.

Aus der Eisengruppe sind folgende hierher gehörige Verbindungen bekannt:

Einfach-Chloreisen,	Einfach-Chlormangan,	Einfach-Chlornickel,
Einfach-Bromeisen,	Einfach-Brommangan,	Einfach-Bromnickel,
Einfach-Iodeisen,	Einfach-Iodmangan,	Einfach-Iodnickel,
Einfach-Fluoreisen,	Einfach-Fluormangan,	Einfach-Fluornickel,
Einfach-Chlorkobalt,	Einfach-Chloruran,	Einfach-Chlorzink,
Einfach-Bromkobalt,	Einfach-Bromuran,	Einfach-Bromzink,
Einfach-Iodkobalt,	Einfack-Ioduran,	Einfach-Iodzink,
Einfach-Fluorkobalt,	Einfach-Fluoruran,	Einfach-Fluorzink.

Man erhält diese Verbindungen:

1) durch Erhitzen des Metalls in Chlor-, Iod-, Bromdampf. So die Verbindungen von Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, Uran;

2) durch Zusammenbringen der Metalle in feinvertheiltem Zustande (als Feile) mit Iod, Brom unter Wasser. So Eisenjodür, Zinkjodür;

3) durch Zusammenbringen der Oxydule oder kohlensauren Oxydule mit den freien Wasserstoffsäuren erhält man die Salze aller vorstehenden Metalle;

4) durch Auflösen des Metalls in der wässrigen freien Säure. Salzsäure löst bei Abschluss der Luft alle jene Metalle als Chlorüre auf;

5) durch Reduction der Sesquichloride, Sesquiiodide, Sesquibromide. Eisenchlorid bei Luftabschluss mit Eisen in Berührung liefert Eisenchlorür u. s. w.;

6) durch Glühen der mit Kohle gemengten Metalloxyde im Dampfe jener Metalloide. So wird das grüne Uranchlorür erhalten.

Aus der Molybdängruppe sind von hierher gehörigen Salzen folgende

Einfach-Chlorgold,	Einfach-Chlormolybdän,	Einfach-Chlorzinn,
Einfach-Iodgold,	Einfach-Iodmolybdän,	Einfach-Bromzinn,
Einfach-Chlorplatin,	Einfach-Fluormolybdän,	Einfach-Iodzinn,
Einfach-Chloriridium,		Einfach-Fluorzinn

dargestellt worden.

Die verschiedenen dabei eingeschlagenen Wege sind:

1) Erhitzen des Metalles im Gase oder Dampfe jener Metalloide auf nicht zu hohe Temperaturen. Bei schwachem Erhitzen in Chlor liefert Iridium das Chlorür.

2) Schwaches Erhitzen höherer Chloride. Goldchlorid und Platinchlorid schwach erhitzt gehen in Chlorür über. Das Platinchlorid etwa bei der Temperatur, wobei Zinn schmilzt.

3) Lösen der den Chlorüren, Iodüren etc. entsprechenden Oxydule in den freien Säuren.

4) Erhitzen des Metalls im Gase der freien Säuren. Das Zinn geht beim Erhitzen in Chlor-, Iod-, Bromwasserstoff in Zinn-Chlorür, Iodür, -Bromür über.

5) Beim Zusammenbringen von überschüssiger Zinnfeile mit Iod erhält man Zinnjodür.

6) Goldoxyd mit Iodwasserstoff zusammengebracht liefert Einfach-Iodgold und freies Iod $AuO_3 + 3\,HI = AuI + 3\,HO + 2\,I$ (Pelletier).

Aus der Bleigruppe endlich sind folgende hierher gehörige Salze:

Einfach-Chlorpalladium, Einfach-Chlorsilber, Einfach-Chlorquecksilber,
Einfach-Brompalladium, Einfach-Bromsilber, Einfach-Iodquecksilber,
Einfach Chlorrhodium, Einfach-Iodsilber, Einfach-Bromquecksilber,
Einfach-Chlorruthenium, Einfach-Fluorsilber, Einfach-Fluorquecksilber,
Einfach-Chlorosmium,
Einfach-Chlorcadmium, Einfach-Chlorkupfer,
Einfach-Iodcadmium, Einfach-Bromkupfer,
Einfach-Bromcadmium, Einfach-Chlorblei,
Einfach-Fluorcadmium, Einfach-Iodblei,
Einfach-Bromblei,
Einfach-Fluorblei,

dargestellt worden.

1) Beim Zusammenreiben von Quecksilber mit Iod in entsprechendem Verhältnisse entsteht Einfach-Iodquecksilber.

2) Bei schwachem Erhitzen des Metalls oder Schwefelmetalls im Chlor erhält man Chlorpalladium (aus Schwefelpalladinm), Chlorrhodium (aus Einfach-Schwefelrhodium), Chlorruthenium, Chlorosmium, Chlorcadmium. Cadmium verbindet sich auf diesem Wege auch mit Iod und Brom.

3) Durch Fällen der Lösung von Palladiumoxydulsalzen und Quecksilberoxydsalzen mit Iodkalium fällt Iodpalladium, aus Quecksilberoxydsalzlösungen fällt Quecksilberjodid. Durch Fällen der Lösungen von Blei- und Silbersalzen mit Iodkalium, Bromkalium, Chlorkalium, erhält man die entsprechenden Verbindungen des Silbers und Blei's.

4) Durch Zusammenbringen der entsprechenden Oxydule mit den freien Säuren werden die meisten der vorstehenden Verbindungen erhalten. So auch alle die Fluorverbindungen.

5) Durch sehr gelindes Erhitzen der Rückstände vom Eindunsten der Lösungem von Palladium in Königswasser und der von Palladium

in mit Salpetersäure versetzter Bromwasserstoffsäure erhält man Chlorpalladium und Brompalladium.

c) Säuren und Salze zusammengesetzter Radicale.

Substituirt man in dem Typus $\left.\begin{matrix}\alpha H\\ \beta H\end{matrix}\right\}$ für αH ein negatives Radical, so geht derselbe in den Ausdruck für die hierzu gehörigen sogenannten organischen Säuren und deren Salze über.

Unter den stickstoffhaltigen Verbindungen lässt die Cyansäure sich diesem Typus unterordnen, sie erhält dann die Formel $\left.\begin{matrix}CyO_2\\ H\end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix}NC_2O_2\\ H\end{matrix}\right\}$, wobei NC_2O_2 als ein negatives Radical angesehen wird.

Folgt man dem Beispiele Gerhardt's und betrachtet die Aldehyde als Hydrüre von Säureradicalen, so gehören diese Körper auch hierher, z. B. der Essigsäurealdehyd $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ H\end{matrix}\right\}$ als Acetylhydrür.

Mit dieser Betrachtungsweise stehen, wie H. Kopp nachgewiesen hat, jene Regelmässigkeiten im Einklange, welchen die Atomvolume der Elemente in einer und derselben Gruppe verwandter chemischer Verbindungen gehorchen, und wenn die S. 14 im §. 19 und 20 gegebenen Regeln ein für allemal gültige Gesetze sind, so ist über den Platz, den die Aldehyde einzunehmen haben, weiter kein Zweifel vorhanden. Das Atomvolum der Aldehyde fordert nämlich, wenn jene Regelmässigkeiten auch bei ihnen statthaben sollen, dass die beiden Aequivalente Sauerstoff im Radicale, nicht ausserhalb desselben stehen.

Dabei aber erscheint es auffallend, dass das Essigsäureradical $C_4H_3O_2$, das der Aldehyd dann erhält, demselben nicht auch die Eigenschaften einer entschiedenen Säure ertheilt, da dieses Radical ebenso wie alle die anderen Radicale der Formylsäurereihe, die O_2 im Radicale führen, wo sie vertretbaren Wasserstoff neben sich haben, den Typus auch zu einer entschiedenen Säure machen, während die Aldehyde den Säuren nicht beigezählt werden können. Schliesst man mit diesem Einwande die Aldehyde von dieser Abtheilung aus, so fehlen die der Chlorwasserstoffsäure etc. entsprechenden stickstofffreien Verbindungen dieser Gruppe, dagegen können folgende als deren Salzen analoge Körper angesehen werden.

Salze zusammengesetzter Radicale vom Typus $\left.\begin{matrix}M\\ X\end{matrix}\right\}$, wobei X Chlor, Iod, Brom, Fluor und M ein positives Radical bezeichnet.

A. Verbindungen von Alkoholradicalen der Methylreihe

Chlormethyl	Iodmethyl	Chloräthyl	Iodäthyl	Bromäthyl
$\left.\begin{matrix}Cl\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}I\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cl\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}I\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Br\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}$
Dumas u. Peligot 1835.	Dumas u. Peligot 1835.		Gay Lussac 1835.	Serullas 1827.

Chlorpropyl	Chlorbutyl	Iodbutyl	Brombutyl	Chloramyl
$\left.\begin{matrix}Cl\\C_6H_7\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cl\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}I\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Br\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cl\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$
Berthelot 1855.	Wurtz 1854.	Wurtz 1854.	Wurtz 1854.	Cahours 1839.

Iodamyl	Iodönanthyl	Chlorcapryl	Bromcapryl	Iodcapryl
$\left.\begin{matrix}I\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}I\\C_{14}H_{15}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cl\\C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Br\\C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}I\\C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}$
Cahours 1839.	Wills 1853.	Bouis 1854.	Moschnin 1853.	Bouis 1854.

Chlorcetyl	Iodcetyl	Bromcetyl.
$\left.\begin{matrix}Cl\\C_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}I\\C_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Br\\C_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}$
Dumas u. Peligot 1836.	Frideau 1852.	

B. Verbindungen von Alkoholradicalen der Protylreihe

Chlorallyl Chlorpropylen	Iodallyl Iodpropylen	Bromallyl Brompropylen.
$\left.\begin{matrix}Cl\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}I\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Br\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$
Hofmann u. Cahours 1856.	Berthelot u. De Luca 1854, Hofmann u. Cahours 1856.	Hofmann u. Cahours 1856.

C. Verbindungen von Alkoholradicalen aus der Phenyl- und Naphthalinreihe

Chlorphenyl	Iodphenyl	Chlortoluol	Chlornaphthalin	Bromnaphthalin
$\left.\begin{matrix}Cl\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}I\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Cl\\C_{20}H_7\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Br\\C_{20}H_7\end{matrix}\right\}$
Laurent und Gerhardt 1849, Scrugham 1854.	Scrugham 1854.	Cannizaro. 1855.	Laurent 1832.	Laurent 1832.

Die Methoden, nach welchen diese Körper dargestellt wurden, sind folgende:

1) Die allgemeinste Methode der Darstellung dieser Körper ist die aus Alkoholen durch das Chlorir-, Bromir-, Iodir-Verfahren mittels des Phosphorsuper-Chlorids, -Bromids, und Phosphoriodids. Das Phosphorsuperchlorid ist von Dumas und Peligot bereits 1836 speciell zur Herstellung des Chlorcetyls aus Aethal angewandt worden. Die allgemeinere Brauchbarkeit desselben trat indessen erst später, durch die Arbeiten Cahours' 1846—1848 gehörig ans Licht (s. S. 68 und 69).

Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids PCl_5 auf die flüssigen Alkohole ist meist sehr heftig, so dass man Vorkehrungen treffen muss, die Reaction zu mässigen. Man fügt das Phosphorchlorid zu dem Alkohol, der sich in einer tubulirten Retorte mit abgekühlter Vorlage, oder in einen langhalsigen Kolben, dessen Hals man stark abkühlt, befindet, nach und nach hinzu, lässt die Reaction sich vollenden und trennt die Producte durch fractionirtes Destilliren, wobei zu bemerken ist, dass das dabei entstehende Phosphoroxychlorid bei 110 bis 112° siedet.

Ganz ähnlich erhält man die Iod- und Bromverbindungen der Alko-

hole: entweder bereitet man erst Phosphorsuperbromid PBr_5 oder Phosphoriodid PI_3 und bringt diese Körper unter ähnlichen Vorsichtsmaasregeln mit den Alkoholen zusammen, oder man fügt zu dem Alkohol abwechselnd Phosphorstücken und Iod oder Brom, wobei der Erfolg derselbe bleibt.

Auch das Phosphoroxychlorid PO_2Cl_3 (Phosphorylchlorid) und Phosphorchlorür PCl_3 kann man zu diesem Zwecke anwenden, die Wirkung des Phosphorylchlorids ist meist weniger heftig als die des Superchlorids.

Sind die Alkohole fest, wie das Aethal, so müssen dieselben unter Umständen erwärmt werden, wenn die Reaction gehörig zu Ende gehen soll. Das Iodcetyl z. B. erhielt Frideau durch Erwärmen des Aethals auf 100 bis 110° mit Phosphor und Eintragen von Iod in die flüssige Mischung.

Merkwürdiger Weise liefern mehratomige Alkohole dabei bisweilen einatomige Verbindungen der Art. Das Iodallyl (Iodtritylen) C_6H_5, I z. B. wird mit dem Tritylen (Propylen) zu gleicher Zeit erhalten, wenn man Glycerin mit Phosphoriodür zusammen destillirt. Man trennt es von jenem durch fractionirtes Destilliren. Das Iodallyl siedet bei 101°. (Berthelot und De Luca 1854.)

2) Die Darstellung aus Alkoholen durch Destilliren mit Wasserstoffsäuren. Dieses Verfahren lässt sich bei flüchtigen Alkoholen anwenden. Man sättigt den wasserfreien Alkohol mit Salzsäure, Iodwasserstoff, Bromwasserstoff und destillirt das Gemisch. Die Vorlagen müssen gut gekühlt werden; bisweilen ist es nothwendig, die Dämpfe durch eine Reihe in Kältemischung stehender Woulf'scher Flaschen gehen zu lassen. Das Chloräthyl z. B. siedet schon bei 12° und erfordert daher eine solche Kühlvorrichtung.

3) Auch bei der Behandlung der Alkohole mit Chlor, Iod, Brom, bilden sich jene Körper, hierbei aber entstehen stets mehr oder weniger grosse Mengen von anderen Producten. So entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol, Aldehyd, Essigsäure, Essigsäureäther, Chloräthyl, Chloral, Acetal, und noch andere Körper. Im Sonnenlichte oder bei Unterstützung durch Wärme schreitet die Wirkung des Chlors fort, so dass in dem erzeugten Chloräthyl zuletzt aller Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, wo dann das Endproduct einen Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 darstellt. Die Einwirkung von trocknem Chlor auf Alkohol kann im Sonnenlichte bis zum Entflammen sich steigern.

Das Brom wirkt auf den gewöhnlichen Alkohol ganz ähnlich. Es entstehen Bromwasserstoff und Bromäthyl, ferner Bromal, Ameisensäure und Bromkohlenstoff.

4) Aus zusammengesetzten Aethern können einige der obigen Verbindungen gleichfalls gewonnen werden, wenn dieselben mit der Wasserstoffsäure des Iods, Broms, Chlors destillirt werden. So liefert

$$\text{der Essigsäureäther } \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Cl\\C_4H_5\end{matrix}\right\}}_{\text{Chloräthyl.}} \text{ Duflos.}$$

5) Durch Zersetzen der Kakodylverbindung $As, C_4H_6, Br_3 + 3\,As, C_4H_6O_3 + 12\,HO$ und der ähnlichen Chlorverbindung, indem man dieselben mit Wasser erhitzt, erhält man Brommethyl und Chlormethyl (Bunsen).

6) Durch Behandeln der Wasserstoffverbindungen der Alkoholradicale mit Chlor (Iod? Brom?). Cannizaro erhielt (*Annal. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XLV. p. 408*), indem er Toluol $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\ H\end{matrix}\right\}$ in einem Strome von Chlorgas mehrfach destillirte, das Chlorbenzyl $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\ Cl\end{matrix}\right\}$, identisch mit dem aus Benzylalkohol mittels Salzsäure dargestellten Chlorbenzyl.

2) Zweiatomige Säuren und Salze.

Ebenso, wie die unter 1 aufgeführten Formeln der Säuren aus dem einatomigen Typus hervorgehen, wenn man αH durch ein negatives Element ersetzt, und die Formeln der Salze dann durch Austausch der βH gegen ein Metall oder positives Radical abgeleitet werden, erhält man die Ausdrücke der zweiatomigen Säuren und Salze durch Substitution der αH durch ein Aeq. eines zweiatomigen negativen Radicals oder zwei Aequivalente eines einatomigen negativen Radicals in dem

$$\text{Typus}\ \left.\begin{matrix}\alpha H_2\\ \beta H_2\end{matrix}\right\}$$

während die βH_2 stehen bleiben oder durch positive Radicale ersetzt werden.

a) Ersetzt man die αH_2 durch 2 Aeq. Chlor, Iod, Brom, Fluor, so können die unorganischen Bichloride, Biiodide, Bibromide und Bifluoride als diesem Typus zugehörige Salze betrachtet werden. So die folgenden

Zweifach Chlorzinn $\left.\begin{matrix}Cl_2\\ Sn_{,,}\end{matrix}\right\}$	Zweifach Iodzinn $\left.\begin{matrix}I_2\\ Sn_{,,}\end{matrix}\right\}$	Zweifach Bromzinn $\left.\begin{matrix}Br_2\\ Sn_{,,}\end{matrix}\right\}$	Zweifach Fluorzinn $\left.\begin{matrix}Fl_2\\ Sn_{,,}\end{matrix}\right\}$

wobei die Hypothese zu Grunde zu legen ist, das Zinn $Sn_{,,}$ befinde sich in einem zweiatomigen Zustande, indem es bei unverändertem Atomgewichte = 59 doppelt so viel Chlor, Iod, Brom sättigt, als im einatomigen Zustande $Sn_{,}$. Ebendahin gehören ferner die Bi-Chloride, -Bromide, -Iodide, -Fluoride vom Platin, Osmium, Ruthenium, Palladium, Iridium, Vanadium, Wolfram, Molybdän.

$$\left.\begin{matrix}Cl_2\\ Pt_{,,}\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Cl_2\\ Pd_{,,}\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Cl_2\\ Ir_{,,}\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Cl_2\\ Va_{,,}\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}I_2\\ Va_{,,}\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Br_2\\ Va_{,,}\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Fl_2\\ Va_{,,}\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Cl_2\\ W_{,,}\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Cl_2\\ Ru_{,,}\end{matrix}\right\}$$

die entsprechenden Verbindungen des Titans, Tantals, Niobs dagegen sind vielleicht als Anhydride zu betrachten, weil sie mit Wasser in Berührung Säurehydrate erzeugen. Diese Verbindungen sind auf folgenden Wegen dargestellt worden.

1) Durch Verbrennen des Metalles im Ueberschusse von Iod, Chlor, Brom, erhält man das Zweifach-Iod- und Bromzinn, Zweifach-Chlorwolfram, Zweifach-Chlorosmium, Zweifach-Chlormolybdän.

2) Durch Lösen der Metalle oder Schwefelmetalle in Königswasser. So erhält man Zweifach-Chlorzinn, Zweifach-Chloriridium, Zweifach-Chlorplatin.

3) Durch Zusammenbringen der entsprechenden Oxyde mit den Wasserstoffsäuren.

b) Von den Verbindungen zweiatomiger zusammengesetzter Radicale gehören hierher:

Chlormethylen	Chlorelayl.	Bromelayl.	Iodelayl.	Chlorpropylen.
$\left.\begin{matrix}HCl\\C_2HCl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}HCl\\C_4H_3Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}HBr\\C_4H_3Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}HI\\C_4H_3I\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}HCl\\C_6H_5Cl\end{matrix}\right\}$
	Die Holländ. Chemiker.	Balard 1826.	Faraday 1821.	Cahours 1850.

Brompropylen.	Iodpropylen.	Brombutylen.	Bromamylen.	Chlorönanthylen.
$\left.\begin{matrix}HBr\\C_6H_5Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}HI\\C_6H_5I\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}HCl\\C_8H_7Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}HBr\\C_{10}H_9Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}HCl\\C_{14}H_{13}Cl\end{matrix}\right\}$
Reynolds 1850.	Berthelot u. De Luca	Cahours 1850.	Cahours 1850.	

und eine grössere Anzahl weiter gechlorter, gebromter oder iodirter Producte, welche dieselbe Summe von einzelnen Atomen in ihren Formeln enthalten.

1) Diese Körper bilden sich direct beim Zusammentreffen von Iod, Chlor, Brom mit den Kohlenwasserstoffen $C_{2n}H_{2n}$. Das Chlor und das Brom vereinigen sich meist bei gewöhnlicher Temperatur ohne weitere Unterstützung der Reaction mit diesen Kohlenwasserstoffen. Um die Verbindung mit Iod einzuleiten, müssen Sonnenlicht oder Wärme mitwirken. Bei Einwirkung des Chlors, Broms und Iods unter Umständen, wo deren Verbindungsstreben erhöht wird, wie im Sonnenlichte, beim Erwärmen oder bei grossem Ueberschusse von Chlor, Iod und Brom auf jene Kohlenwasserstoffe, entstehen mehrfach gechlorte, iodirte und gebromte Körper, die sich dadurch ausdrücken lassen, dass man in dem Kohlenwasserstoffe noch mehrere der Wasserstoffatome durch Chlor, Iod oder Brom ersetzt, was so weit fortgehen kann, dass z. B. bei der Behandlung mit Chlor Chlorkohlenstoff übrig bleibt. Obige Verbindungen bilden sich, ohne dass mit ihnen zugleich Chlor-, Iod- oder Bromwasserstoff entstünde, die übrigen, z. B.

$$\left.\begin{matrix}HCl\\C_4H_2ClCl\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}Cl_2\\C_4Cl_4\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}HBr\\C_6H_4BrBr\end{matrix}\right\},$$

können nur mit gleichzeitigem Erscheinen von Wasserstoffsäuren, in diesen Fällen also von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff erzeugt werden. Der zweite der obigen Körper ist das Oel des ölbildenden Gases (von Deiman, Trostwyk, Lauwerenburgh und Bondt 1795 entdeckt).

Das Iodtritylen (Iodpropylen $\left.\begin{matrix}HI\\C_6H_5,I\end{matrix}\right\}$) erhielten Berthelot und De Luca (1854), indem sie einen Kolben mit Propylengas füllten, Iod hinein brachten und nun den Kolben dem Sonnenlichte aussetzten.

2) Einige dieser Verbindungen werden auch erhalten, wenn man jene Kohlenwasserstoffe mit Fünffach-Chlorantimon, Chlorchromsäure,

Kupferchlorid zusammenbringt. Leitet man Elaylgas (ölbildendes Gas) durch die Lösung von Antimonsuperchlorid, so wird es absorbirt. Die Flüssigkeit erwärmt sich, und beim Erkalten krystallisirt Dreifach-Chlorantimon aus. Das Chlorelayl bleibt in der Mutterlauge (Wöhler). Ebenso entsteht Chlorelayl, wenn man Kupferchlorid in jenem Gase erhitzt (Wöhler).

3) Auch wenn die einatomigen ähnlichen Verbindungen durch glühende Röhren getrieben werden, bilden sich einige der obigen zweiatomigen Körper. Iodäthyl z. B. liefert dabei $C_4H_4I_2$ (E. Kopp).

3) dreiatomige Säuren und Salze.

a) Die folgenden unorganischen Verbindungen können als dreiatomige vom Typus $\left.\begin{matrix}\alpha H_3\\ \beta H_3\end{matrix}\right\}$ abzuleitende Salze angesehen werden. Die Doppelatome vom Aluminium, Beryllium, Eisen, Chrom, Uran, Mangan sind dabei als ein Aequivalent von H_3 anzusehen.

$$\left.\begin{matrix}Cl_3\\ Al_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Br_3\\ Al_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}I_3\\ Al_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Fl_3\\ Al_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Cl_3\\ Be_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Br_3\\ Be_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}I_3\\ Be_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Fl_3\\ Be_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Cl_3\\ Cr_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Br_3\\ Cr_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Fl_3\\ Cr_2\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}Cl_3\\ Fe_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Br_3\\ Fe_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}I_3\\ Fe_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Fl_3\\ Fe_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Cl_3\\ Mn_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}I_3\\ Bi\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Br_3\\ Bi\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Fl_3\\ Bi\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Cl_3\\ Au\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}I_3\\ Au\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Br_3\\ Au\end{matrix}\right\}$$

Die Chloride, Iodide, Bromide der Vanadinsäure z. B., $VaCl_3$, Wolframsäure, $WoCl_3$ etc. sind dagegen wohl eher als Anhydride zu betrachten, weil sie bei der Zersetzung mit Wasser sofort Säuren bilden. Diese Verbindungen sind auf folgenden Wegen dargestellt worden.

1) Durch Glühen der mit Kohle gemengten Oxyde in einem Strome von Chlor oder Brom. So werden erhalten Chloraluminium, Chlorberyllium, Chlorchrom, Bromaluminium.

2) Durch Verbrennen der Metalle im Dampfe der Gase vom Iod, Brom oder Chlor. Beryllium verbrennt in Chlor zu Chlorberyllium, in Ioddampf zu Iodberyllium, in Bromdampf zu Bromberyllium (Wöhler). Nöthigenfalls schmilzt man das Metall, z. B. Iod mit Aluminium, in evacuirte Glasröhren ein und erhitzt, so erhält man Iodaluminium (R. Weber). Das Wismuth verbrennt in Chlor zu Chlorwismuth, in Brom zu Bromwismuth.

3) Durch Auflösen der Sesquioxyde in den Wasserstoffsäuren des Iods, Broms, Chlors, werden die meisten der obigen Verbindungen in wässriger Lösung erhalten.

4) Durch Lösen der Metalle in Königswasser erhält man die Chloride vom Eisen, Chrom, Gold.

5) Durch Ausfällen eines löslichen Wismuthsalzes mit Iodkaliumlösung erhält man Iodwismuth.

6) Durch Zusammenbringen der entsprechenden Oxyde mit Flusssäure erhält man die obigen Fluoride.

b) Als Verbindungen eines zusammengesetzten dreiatomigen Radicals sind vielleicht

$$\text{Chloroform} \left.\begin{matrix} C_2H \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}, \text{ Bromoform} \left.\begin{matrix} C_2H \\ Br_3 \end{matrix}\right\}, \text{ Iodoform} \left.\begin{matrix} C_2H \\ I_3 \end{matrix}\right\}$$

anzusehen. Diese Körper bilden sich auf mehreren Wegen.

1) Das Chloroform durch Reduction des Chlorkohlenstoffs C_2Cl_4 nach GEUTHER (*Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. CVII. S. 214*). Der nach KOLBE's Verfahren aus Schwefelkohlenstoff und Chlorgas dargestellte Chlorkohlenstoff wird mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in einem Kölbchen zusammengebracht. Das Kölbchen wird durch einen Kork, durch den ein offenes Gasleitungsrohr geht, geschlossen. Man lässt einen mässigen Strom von Wasserstoff sich entwickeln. Im Laufe von 12 bis 24 Stunden ist der Chlorkohlenstoff in Chloroform umgesetzt.

$$\left.\begin{matrix} C_2 \\ Cl_4 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2H \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} \quad \text{GEUTHER 1858.}$$

Nach DUMAS und PELIGOT erhält man Chloroform, wenn man 16 Th. Chlorkalk in Wasser einträgt, die decantirte Flüssigkeit mit 1 Th. Holzgeist mischt und das sich ausscheidende noch unreine Chloroform sammelt, mit Vitriolöl schüttelt und dann über Baryt rectificirt.

Nach LIEBIG leitet man durch in 24 Th. Wasser vertheiltes Kalkhydrat so lange Chlorgas, bis der meiste Kalk gelöst ist. Darauf fügt man so viel Kalkmilch dazu, dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Man lässt absetzen, mischt die klare Lösung mit 1 Th. Holzgeist, Weingeist oder Aceton und destillirt das Gemisch nach 24 Stunden.

Nach BONNET erhält man auch bei der Destillation von gleichen Theilen essigsaurem Kalk und Chlorkalk Chloroform.

Das Chloroform bildet sich ferner, wenn man Chlormethylgas mit Chlor zusammen dem Sonnenlichte aussetzt. Dabei wird zugleich auch ein Körper von der Zusammensetzung $C_2H_2Cl_2$ erzeugt, der entweder die dem Oele des ölbildenden Gases entsprechende Verbindung oder wahrscheinlicher ein damit isomerer Körper, vielleicht $\left.\begin{matrix} C_2H_2Cl \\ Cl \end{matrix}\right\}$ ist. Die beiden Gase liess REGNAULT in einer Glaskugel zusammentreten. Zu dem Ende hatte die Kugel beiderseits einen Tubulus, durch welchen die Gase in die Kugel einströmten. Nach unten war die Kugel in einen Trichter ausgezogen, der in eine erste Woulf'sche Flasche eintaucht. Diese stand durch eine Schenkelröhre mit einer zweiten Woulf'schen Flasche und diese wiederum mit einem dritten Recipienten in Verbindung. Die zweite Woulf'sche Flasche wird mit Eis gekühlt, der dritte Recipient mit einer Kältemischung umgeben. Die beiden Woulf'schen Flaschen enthalten nach Vollendung der Operation Chloroform mit wenig der anderen Verbindung. Man reinigt es durch Rectificiren. Der dritte Recipient enthält die andere Verbindung (*Éther hydrochlorique de methylène monochloruré*).

Das Bromoform bildet sich nach LÖWIG bei der Zersetzung des Bromals $C_4Br_3HO_2$ durch wässrige fixe Alkalien. Ebenso bei der Zersetzung des Holzgeistes (LEFORT), Weingeistes oder Acetons (DUMAS),

wenn diese Flüssigkeiten z. B. mit Bromkalk destillirt werden. Oder wenn man dieselben mit Kali- oder Natronhydrat versetzt und dann Brom hinzufügt.

Das Iodoform erhält man, wenn man Holzgeist oder Weingeist mit den Lösungen von Aetzkali oder Aetznatron oder kohlensauren Alkalien versetzt und nun Iod hinzubringt.

Das Chloroform ist 1831 von SOUBEIRAN, das Iodoform 1822 von SERULLAS, das Bromoform 1832 von LÖWIG entdeckt. DUMAS bestimmte 1834 die Zusammensetzungen dieser drei Körper.

II. DIE ANHYDRIDE VOM TYPUS $\left.\begin{matrix}\alpha H\\ \beta H\end{matrix}\right\}$.

1) Einatomige Anhydride vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}$.

Die Körper, welche hierher gehören, werden aus vorstehendem Typus dadurch abgeleitet, dass die αH und βH zu gleicher Zeit durch negative Radicale ersetzt werden. Entsprechend der Anordnung des Vorstehenden folgen hier zunächst

a) die Methoden zur Darstellung des Chlors, Iods, Broms, Fluors $\left.\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}I\\ I\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}Br\\ Br\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}Fl\\ Fl\end{matrix}\right\}$.

Das Chlor wird entweder aus der Salzsäure erzeugt, indem man dieselbe mit Braunstein erwärmt, oder aus dem Kochsalze, indem man Kochsalz mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt.

$$4. \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Mn\\ Mn\end{matrix}\right\}O_4 = 2. \left.\begin{matrix}Mn\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right\} + 2. \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

$$2. \left.\begin{matrix}Na\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Mn\\ Mn\end{matrix}\right\}O_4 + 2. \left.\begin{matrix}S_2O_4\\ HH\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\ MnMn\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\ NaNa\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right\} + 2. \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Bei der Anwendung von Salzsäure gewinnt man nur die Hälfte des darin enthaltenen Chlors, bei der Darstellung des Chlors aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure die ganze darin enthaltene Menge.

Das Iod und Brom wird auf denselben beiden Wegen erhalten. Das Iod lässt sich aus den Lösungen iodhaltiger Salzmutterlaugen durch Zusatz von Kupfervitriol und Eisen als Halbiodkupfer Cu_2I niederschlagen und aus letzterem durch Erhitzen mit Braunstein in geeigneten Sublimirgefässen gewinnen.

Das Brom kann aus Salzmutterlaugen auch dadurch gewonnen werden, dass man Chlor in dieselben einleitet, wodurch das darin enthaltene Bromnatrium in Chlornatrium verwandelt wird. Das freigemachte Brom zieht man mittels Aether aus.

Oder man destillirt dergleichen Salzmutterlaugen mit Braunstein und Salzsäure, wodurch das zum Freimachen des Broms erforderliche Chlor erzeugt wird, und destillirt, wobei das Brom übergeht.

Was das Fluor anbetrifft, so hat man bis jetzt keine wahre Methode zur Darstellung desselben. (Vergl. Fluoriren S. 99.)

b) Anhydride zusammengesetzter Radicale, welche hierher gehören, sind folgende:

Acetylchlorür.	Acetylbromür.	Butyrylchlorür.	Valerylchlorür.	Pelargylchlorür.
$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\ C\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{17}O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$
GERHARDT 1852.		GERHARDT 1852.	MOLDENHAUER 1854.	CAHOURS 1854.

Caprinylchlorür.	Benzoylchlorür.	Benzoylbromür.	Cinnamylchlorür.	Cumyl ?
$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}O_2\\ Cl_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\ C_{20}H_{11}O_2\end{matrix}\right\}$
CAHOURS 1848.	LIEBIG und WÖHLER 1833.	LIEBIG und WÖHLER 1833.	CAHOURS 1847.	

Diese Verbindungen werden auf folgenden Wegen erhalten:

1) Durch Einwirkung des Iods, Broms, Chlors auf die zugehörigen Aldehyde. Das Chlorbenzoyl und Brombenzoyl, die zuerst dargestellten Verbindungen dieser ganzen Gruppe, erhielten v. LIEBIG und WÖHLER (1833) auf diesem Wege. Z. B.

Bittermandelöl. Benzoylchlorür.

$$C_{14}H_6O_2 + 2\,Cl = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}.$$

2) Durch Destillation gleicher Aequivalente der einatomigen freien Säuren mit Phosphorsuperchlorid PCl_5, oder -Bromid PBr_5. So erhält man z. B. Acetylchlorür und -Bromür (Methode von CAHOURS 1846):

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}PCl_2\\ Cl_3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}PO_2\\ Cl_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}PBr_2\\ Br_3\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ Br\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}PO_2\\ Br_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\ Br\end{matrix}\right\}$$

3) Durch Einwirkung von 3 Aeq. der trocknen Salze einbasischer Säuren auf 1 Aeq. Phosphoroxychlorid (Methode von GERHARDT 1853):

$$3.\ \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}PO_2\\ Cl_3\end{matrix}\right\} = 3.\ \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}PO_2\\ K_3\end{matrix}\right\}O_6\ .$$

4) Durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf 3 Aeq. der trocknen Salze einbasischer Säuren.

$$3.\ \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}P\\ Cl_3\end{matrix}\right\} = 3.\ \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}PO_3\\ K\end{matrix}\right\}O_3$$

Nach diesen drei letzteren Methoden 2. 3. und 4. erhält man sämmtiche oben aufgeführte Chlorüre.

Ganz analog diesem Chlorirverfahren hat man durch Bromiren die entsprechenden Bromverbindungen erhalten.

5) Die Iodverbindungen bilden sich nicht so leicht. Man kann sie häufiger durch Wechselzersetzung der Chlorverbindungen mit Iodkalium und Iodnatrium gewinnen.

Das Iodbenzoyl $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\I\end{matrix}\right\}$ erhielten v. LIEBIG u WÖHLER durch Wechselzersetzung des Chlorbenzoyls mit Iodkalium

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

(*Poggend. Ann. Bd. XXVI. S. 325. Auch Annal. d. Ph. III. S. 249.*)

Die oben angeführten Benzoylverbindungen nebst dem Schwefelbenzoyl, Cyanbenzoyl, wurden 1833 von LIEBIG und WÖHLER entdeckt. Sie waren diejenigen Körper, durch welche der Chemie die Existenz einer aus drei Elementen zusammengesetzten Atomgruppe, welche neben dem Chlor, Iod, Brom etc. die Rolle eines Elementes spielt, also eines Radicals, und zwar eines sauerstoffhaltigen, zuerst bekannt wurde.

2) Zweiatomige Anhydride.

Hierher gehören die folgenden Verbindungen:

1) Das Carbonylchlorür $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ J. DAVY.

Kohlenoxydgas und Chlor vereinigen sich im Sonnenlichte zu Carbonylchlorür (Phosgengas). Auch wenn Kohlenoxyd über glühendes Chlorblei oder Chlorsilber geleitet wird, entsteht dieser Körper.

2) Das Thionylchlorid $\left.\begin{matrix}S_2O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ SCHIFF 1857.

Man erhält diese Verbindung, wenn schwefligsaures Gas über Phosphorsuperchlorid PCl_5 geleitet wird. Destillirt man die dadurch erhaltene Flüssigkeit, so geht bei 82° das Thionylchlorid über. (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. CII. S. 111.*) Die Bildung ist der des folgenden Körpers ganz analog.

3) Sulphurylchlorid $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_2\end{matrix}\right\}$ GERHARDT und CHIOZZA 1853

erhält man durch Destillation von Phosphorsuperchlorid mit Schwefelsäurehydrat. (Dieser Körper ist derselbe, den REGNAULT Chlorschwefelsäure benannt hatte.

Ferner die folgenden Verbindungen organischer Radicale:

4) $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\Cl, Cl\end{matrix}\right\}$ Succinylchlorid, von GERHARDT und CHIOZA (*Compt. rend. T. XXXVI. p. 1050. Centralbl. 1853. S. 484*) und das

5) $\left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_4\\Cl, Cl\end{matrix}\right\}$ Pyrocitrylchlorid oder Citraconchlorid von GERHARDT und CHIOZZA (1853 ebendaselbst).

Beide sind durch Behandlung der wasserfreien Säure (Bernsteinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid) mit Phosphorsuperchlorid erhalten. Die Bildung geht nach folgender Gleichung vor sich:

Bernsteinsäureanhydrid. Succinylchlorid.

$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\C_8H_4O_4\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}PCl_2\\Cl_3\end{matrix}\right\} = 2.\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 2.\left.\begin{matrix}PO_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}$$

Citraconsäureanhydrid. Citraconchlorid.

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_4O \\ C_{10}H_4O_4 \end{matrix}\right\} O_4 + 2. \left.\begin{matrix} PCl_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} = 2. \left.\begin{matrix} C_{10}H_4O_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + 2. \left.\begin{matrix} PO_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}.$$

3) Dreiatomige Anhydride.

Hierher gehören die folgenden Verbindungen:

Chlorbor.	Fluorbor.	Chlorsilicium.	Bromsilicium.	Phosphorchlorid.
$\left.\begin{matrix} Bo \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Bo \\ Fl_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Si \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Si \\ Br_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} P \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$
Phosphor-bromid.	Phosphor-iodid.	Phosphor-superchlorid.	Phosphor-oxychlorid.	Phosphor-superbromid.
$\left.\begin{matrix} P \\ Br_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} P \\ I_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} PCl_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} PO_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} PBr_2 \\ Br_3 \end{matrix}\right\}$
Arsenchlorid.	Arsenbromid.	Arseniodid.	Arsenfluorid.	Antimonchlorid.
$\left.\begin{matrix} As \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} As \\ Br_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} As \\ I_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} As \\ Fl_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Sb \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$
Antimon-superchlorid.	Antimon-bromid.	Antimon-iodid.	Antimon-fluorid.	Antimon-superfluorid.
$\left.\begin{matrix} SbCl_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Sb \\ Br_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Sb \\ I_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Sb \\ Fl_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} SbFl_2 \\ Fl_3 \end{matrix}\right\}$

deren Darstellungsmethoden schon unter den Rubriken Chloriren, Bromiren, Iodiren, Fluoriren angegeben sind. Vielleicht sind auch die Trichloride des Vanadium, Wolfram hierher zu zählen.

III. DIE ALKOHOLE VOM TYPUS $\left.\begin{matrix} \alpha H \\ \beta H \end{matrix}\right\}$.

Alle hierher gehörigen Verbindungen werden aus dem Typus durch Vertretung der βH durch ein Metall oder positives Radical abgeleitet.

1) Einatomige Alkohole.

Hierher gehören die Wasserstoffverbindungen (Hydrüre) der Alkoholradicale:

Sumpfgas, Methylhydrür.	Aethylhydrür.	Butylhydrür.	Amylhydrür.	Allylhydrür.
$\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_8H_9 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}$
	Frankland und Kolbe 1848.	Wurtz 1854.	Frankland 1850.	Berthelot u. De Luca 1854.
Benzol.	Toluol Toluen.	Xylol Xylen.	Cumol Cumen.	Cymol Cymen.
$\left.\begin{matrix} H \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_{16}H_9 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_{18}H_{11} \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H \\ C_{20}H_{13} \end{matrix}\right\}$
Naphthalin.	Kupferhydrür.			
$\left.\begin{matrix} H \\ C_{20}H_7 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Cu_2 \\ H \end{matrix}\right\}$			

Das Anfangsglied dieser Reihe ist das Sumpfgas, das als Methylwasserstoff angesehen werden kann, wenigstens mag eine Modification der Art unter den Sumpfgasen verschiedenen Ursprungs existiren. Die Methoden, nach denen die vorstehenden sauerstofffreien Hydrüre gewonnen wurden, sind theils Darstellungsmethoden, theils Scheidungsmethoden. Die letzteren folgen später unter der Rubrik B.

1) Darstellung der Hydrüre sauerstofffreier einatomiger Alkoholradicale aus einatomigen Säuren. Methode von Mitscherlich 1834 (*Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. 9. S. 39. Poggend. Annal. Bd. 29. S. 231. Berl. Acad. d. W. 1834*). Dieses Verfahren ist von Mitscherlich zuerst auf die Benzoesäure angewandt, indem er dieselbe mit einem Ueberschusse von Kalk destillirte und dabei das Phenylhydrür, Benzol, Benzin Mitscherlich's, Benzon Liebig's, Phène Laurent's gewann.

Wenn die einatomigen Säuren mit einem Ueberschusse starker Basen, z. B. Kali oder Natron und Kalk, destillirt werden, so wird die darin enthaltene Carbonylgruppe C_2O_2 in Kohlensäure verwandelt, und das Residuum ist dann ein Hydrür des Alkoholradicals, das in seiner Formel C_2 weniger enthält, als die Säure, aus der es dargestellt wurde.

Benzoesäure. Phenylhydrür.

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 - C_2O_4 = \left.\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\} \text{ Mitscherlich 1834.}$$

Ebenso verhält sich die Essigsäure, wenn man sie mit Kali oder Natron und Kalk destillirt. (Dumas, *Annales de Chim. et de Phys. T. 73. p. 92. Centralbl. 1840. S. 630.*)

Essigsäure. Sumpfgas. Methylhydrür.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 - C_2O_4 = \left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\end{matrix}\right\} \text{ Dumas 1840.}$$

Noad stellte später (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 63. S. 280*) ebenso das Toluol dar:

Toluylsäure. Toluol.

$$\left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4 - C_2O_4 = \left.\begin{matrix}H\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}$$

Das Cumol $\left.\begin{matrix}C_{18}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$ kann aus Cuminsäure durch Erhitzen mit überschüssigem Kalk dargestellt werden.

Cuminsäure. Cumol.

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}H\\C_{18}H_{11}\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ca_2\end{matrix}\right\}O_4 \text{ Gerhardt und Cahours 1840.}$$

Das Cumol und Toluol gehören nicht mehr zur Cumyl- und Toluylreihe, sondern zu der um C_2 darunter liegenden, und sollte eigentlich auch anders benannt werden.

2) Darstellung derselben Hydrüre aus Ketonen nach Persoz. Das Aceton, mit Kalikalk destillirt, liefert Sumpfgas:

Aceton.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = C_2O_4 + 2\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\end{matrix}\right\} \text{ Persoz.}$$

3) Darstellung aus den Cyanverbindungen der Alkoholradicale. Methode von Kolbe und Frankland 1848. Diese Chemiker stellten 1848 (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65. S. 269 u. 288*) den Aethylwasserstoff aus dem Cyanäthyl Cy, C_4H_5 mittels Kalium dar.

In einen Kolben oder eine Digerirflasche von circa 60 Cub.-Centim. Inhalt bringt man Kalium. Dieses Gefäss wird mit einem Kork verschlossen, der zweimal durchbohrt ist. Durch die eine Durchbohrung geht eine mit Cyanäthyl gefüllte Pipette, die oben durch einen Hahn von dem Atmosphärendruck abgesperrt werden kann, und deren Ende unten umgebogen ist. Durch Oeffnen des Hahnes kann mithin die Pipette zum Tropfen gebracht werden, so dass das Cyanäthyl tropfenweise auf das im Kolben enthaltene Kalium fällt. Die andere Durchbohrung des Korks nimmt das Gasleitungsrohr auf, durch welches das abgeschiedene Gas weiter geführt wird. Die ersten Tropfen Cyanäthyl, die auf das Kalium fallen, bedingen eine lebhafte Reaction. Man entwickelt zuerst so viel Gas, dass alle Luft aus dem Kolben und Gasleitungsrohre, das mittels Wasser abgesperrt wird, ausgetrieben wird, lässt diese erste Menge Gas entweichen und sammelt endlich, sobald das Gas rein ist, dieses unter einer mit Wasser gefüllten, über der Mündung des Gasleitungsrohres umgestürzten Glocke. Man lässt das Gas längere Zeit mit Wasser in Berührung, bis das mit dem Gase übergegangene Cyanäthyl vom Wasser absorbirt ist.

4) Darstellung der einatomigen Hydrüre aus den Verbindungen der Alkoholradicale mit Iod. Methode von Frankland 1849. Man schmilzt ein starkes böhmisches Glasrohr von 1,3 Mill. Dicke, 10 Mill. Durchmesser unten zu, und trägt dabei Sorge, dass die Verschmelzung hier stark im Glase bleibt. Man bringt nun granulirtes Zink in dieses Rohr, zieht das andere Ende des Rohres aus, krümmt es hierbei in einen rechten Winkel um und füllt das Rohr nun mit einer angemessenen Menge, etwa 2—3 Grm. Iodäthyl, das man durch die ausgezogene Spitze vom Rohre einsaugen lässt, indem man die Luft darin vorher verdünnt hat. Dann evacuirt man das Rohr und schmilzt die Spitze zu. Die Verschmelzungen müssen sehr stark sein, da sich so grosse Mengen Gas entwickeln, dass die Röhren über 40 Atmosphären Druck auszuhalten haben. Nun erhitzt man im Oelbade auf 150°, wobei vier Körper

1) Aethyl $(C_4H_5)_2$,
2) Aethylen C_4H_4,
3) Aethylhydrür C_4H_5, H
4) Zinkäthyl C_4H_5Zn,

erzeugt werden.

Bricht man nun die Spitze am effilirten Ende des Rohres unter Wasser ab, so verschwindet sofort die Flüssigkeit, die sich im Rohre befindet, indem sie sich in Dampf verwandelt. Dabei gehen nun Aethylengas C_4H_4 und Aethylhydrür C_4H_6 zuerst über, das Aethyl ist der weniger flüchtige Gemengtheil unter diesen Producten und macht daher die zuletzt überdestillirenden Mengen aus.

5) Darstellung der Wasserstoffverbindungen der Radi-

cale der Methylreihe aus den Metallverbindungen des Methyls, Aethyls, Amyls etc. Das Zinkmethyl zersetzt sich, wenn es mit Wasser zusammengebracht wird, in Zinkoxydhydrat und Methylwasserstoff.

Methylwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Zn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{Frankland 1849.}$$

Aethylwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{Frankland 1849.}$$

Den Aethylwasserstoff erhielten Kolbe und Frankland zuerst 1848 bei ihren Versuchen, das Aethyl aus dem Cyanäthyl zu isoliren, und ebenso erhielt ihn Frankland 1849 bei dem Versuche, das Aethyl aus dem Iodäthyl mittels Zink abzuscheiden. Der Zeit erklärten diese Chemiker das dabei erhaltene Gas für Methyl C_2H_3. Später (1850, s. *Annal. der Chem. u. Ph. Bd. LXXIV. S. 41.* auch *Jahresber. 1850. S. 347)* gelangte Frankland zu der Ueberzeugung, dass jenem Gase das Doppelte der Formel vom Methyl zukomme und erklärte daher jenes Gas für Aethylwasserstoff C_4H_6.

6) Darstellung der Hydrüre aus den Chlor-, Brom- und Iodverbindungen der Alkoholradicale mittels Kalium. Aehnlich wie das Iodäthyl, wenn man es mit Zink in Glasröhren eingeschlossen einer höheren Temperatur aussetzt, Aethyl, Aethylhydrür und Aethylen liefert, gab auch der Butylalkohol bei der Behandlung mit Kalium Butylhydrür

$$\left.\begin{matrix}I\\C_8H_9\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\C_8H_9\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\} \quad \text{Wurtz 1854.}$$

Dabei bilden sich aber auch Butylen und Butyl. Aehnlich verhalten sich Iodamyl und Chlorcapryl zu Kalium.

7) Darstellung einatomiger Hydrüre aus mehratomigen Alkoholen. Das Allylhydrür $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$ das sogenannte Propylen oder Tritylen ist nach Berthelot und De Luca dasjenige Gas, welches sich entwickelt, wenn man Glycerin mit Iodphosphor destillirt. Zur Bereitung dieses Körpers werden 25 Grm. Phosphor und 200 Grm. Iod in Schwefelkohlenstoff gelöst. Hierauf lässt man das Lösungsmittel in einem Strome Kohlensäure verdunsten. Den so erhaltenen Iodphosphor destillirt man mit syrupdickem Glycerin. Dabei geht ein Gemenge von Propylen und Iodpropylen $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\I\end{matrix}\right\}$ über, das man in einem abgekühlten Recipienten condensirt. Erhitzt man dieses letztere in einer Retorte mit Quecksilber und Salzsäure, so wird das Iodpropylen entjodet und man erhält Propylen C_6H_5, H. (*Annales de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XLIII. p. 257*).

8) Nach Dusart bildet sich das Propylen auch, wenn man das Gemenge von einem essigsauren Alkali mit einen oxalsaurem zusammen destillirt.

Essigsäure. Oxalsäure. Propylen, Allylhydrür.

$$2.\ \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\} + 3.\ C_2O_4 + 2.\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

(Dusart, *Compt. rend. T. XLI. p. 495*).

9) Darstellung der Hydrüre aus den Bromverbindungen der zweiatomigen Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}Br_2$, nach Berthelot 1857. Erhitzt man Bromäthylen $C_4H_4Br_2$ Brompropylen $C_6H_6Br_2$, Brombutylen $C_8H_8Br_2$, oder Bromamylen $C_{10}H_{10}Br_2$ mit Iodkalium und Wasser auf 275⁰, so erhält man die Hydrüre

$$C_4H_4.H_2,\ C_8H_8,H_2,$$
$$C_6H_6,H_2,\ C_{10}H_{10},H_2$$

indem also das Brom gegen Wasserstoff ausgetauscht wird. (*Compt. rend. T. XLIV. p. 1246 u. 1349*).

Endlich mag hier noch erwähnt werden, dass, da die rationelle Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}\ H_{2n}$ noch nicht genau genug bekannt ist, um denselben ihren Platz mit Bestimmtheit anweisen zu können, auch diesen Körpern, wenigstens gewissen Modificationen derselben, die Formeln einatomiger Alkohole zukommen könnten, etwa wie folgt:

Methylen. Aethylen. Butylen. Amylen.

$$\left.\begin{matrix}H\\C_2H\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}H\\C_4H_3\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}H\\C_8H_7\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}H\\C_{10}H_9\end{matrix}\right\}\text{etc.}$$

2) Zweiatomige Alkohole.

Sauerstofffreie Verbindungen, welche mit Gewissheit von dem zweiatomigen Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$ abzuleiten wären, sind nicht bekannt.

Die Kohlenwasserstoffe Aethylen C_4H_4, Propylen C_6H_6. Butylen C_8H_8, Amylen $C_{10}H_{10}$, Naphthalin $C_{20}H_8$ geben mit Iod, Brom und Chlor verschiedene Verbindungen, die, wenn sie durch Reactionen auf andere Körper entiodet, entbromt, entchlort werden, Körper erzeugen, aus deren Verhalten man vielleicht schliessen darf, dass jene Kohlenwasserstoffe auch unter den Formen

Aethylen. Propylen. Amylen. Naphthalin.

$$\left.\begin{matrix}H_2\\C_4H_2\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}H_2\\C_6H_4\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}H_2\\C_{10}H_8\end{matrix}\right\}\quad \left.\begin{matrix}H_2\\C_{20}H_6\end{matrix}\right\}$$

vorkommen; indessen ist das eine blosse Vermuthung.

3) Dreiatomige Alkohole.

können gleichfalls mit Sicherheit noch nicht aufgestellt werden.

III. AETHER VOM TYPUS $\left.\begin{matrix}\alpha H\\\beta H\end{matrix}\right\}$.

Die hierher gehörigen Verbindungen werden vom vorstehenden Typus und dem verdoppelten und verdreifachten durch Substitution von beiderlei H durch positive (sauerstofffreie) Radicale abgeleitet.

1) Einatomige Aether.

Hierher wären die Molecule der Metalle $\left.\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right\}$ zu zählen und die folgenden zusammengesetzten Radicale

Methyl.	Aethyl.	Propyl.	Butyl.	Amyl.
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_6H_7\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$
Zinkmethyl.	Zinkäthyl.			Zinkamyl.
$\left.\begin{matrix}Zn\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Zn\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$			$\left.\begin{matrix}Zn\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$
Caproyl.	Oenanthyl.	Capryl.	Allyl.	
$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{15}\\C_{14}H_{15}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}$	

sowie die gemischten Aether der Art, welche zwei verschiedene einatomige Alkoholradicale in ihrem Molecule enthalten, wie

Aethylbutyl.	Aethylamyl.	Butylamyl.	Butylcaproyl.	Methylcaproyl.
$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}$
WURTZ.	WURTZ.	WURTZ.	WURTZ.	WURTZ.

Folgende Methoden sind es, nach denen man diese Körper erhalten hat.

1) Durch Elektrolyse der Salze von Säuren der Formylsäurereihe. Methode von KOLBE 1848 (*Chem. Soc. Mem. III. 378*). Auf diesem Wege stellte KOLBE zuerst das Butyl (der Zeit von ihm Valyl genannt) und bald darauf auch das Methyl dar. BRAZIER und GOSSLETH erhielten dann später das Amyl und Caproyl.

Dieses Verfahren ist im 3. Capitel an seinem Orte bereits kurz erwähnt. Es folgen deshalb hier die speciellen Angaben über die Ausführung desselben. Je nach der Natur des darzustellenden Radicals sind die Apparate natürlich abzuändern, und indem hier 1) die Darstellung des gasförmigen Methyls, 2) die Darstellung des flüssigen ölförmigen Butyls beschrieben wird, hat man sowohl für die Darstellung eines gasförmigen, wie für die eines flüssigen Körpers der Art ein Beispiel.

Darstellung des Methyls aus essigsaurem Kali. KOLBE 1849. Die zur Darstellung des Methyls durch Elektrolyse des essigsauren Kali's dienende besondere Vorrichtung des Apparates ist durch den Umstand geboten, dass bei der Zersetzung der Lösung des essigsauren Kali's an beiden Polen sich Gase entwickeln, die man von vorn herein von einander getrennt halten muss, weil man keine Scheidungsmethoden für Gemenge aus dergleichen Gasen, wie sie hier entstehen, hat.

Aus diesem Grunde muss der Raum *a* und der Theil der Lösung des essigsauren Kali's, in welchen die Anode eintaucht, von dem anderen Theile derselben Lösung und dem Raume *b*, in welchem die Kathode bei der Operation sich befindet, getrennt sein, wobei diese Trennnng aber auch wieder so eingerichtet werden muss, dass der galvanische Strom aus dem Raume *a* in den anderen *b* hinströmen kann. Man hat folglich

die Wandungen, welche den Raum *a* von dem Raume *b* trennen, aus einem porösen von Flüssigkeit langsam durchdringlichen Materiale herzustellen und wendet daher eine cylindrische Thonzelle als Gefäss *a* an. Stellt man eine Thonzelle, die bis zu einer angemessenen Höhe mit der Lösung von essigsaurem Kali gefüllt ist, in einen weiteren Glascylinder, der mit derselben Lösung versehen ist, taucht die Anode in das Innere der Thonzelle, die Kathode in die Flüssigkeit der letzteren, so entwickeln sich, wenn die Kette geschlossen wird innerhalb und ausserhalb der Wandung der Thonzelle verschiedene gasförmige Producte.

Im Inneren der Thonzelle entwickelt sich Methylgas und Kohlensäure, ausserhalb Wasserstoff.

Damit der Durchgang des galvanischen Stroms durch die Flüssigkeit von aussen ins Innere der Thonzelle möglichst lebhaft vor sich gehe, bildet man die Kathode aus einem Kupferblech, das man zu einem Cylinder biegt, der die ganze Thonzelle umschliesst.

Der Anode, welche ins Innere der Thonzelle geführt wird, giebt man gleichfalls eine cylindrische Form.

Da nun das Methylgas und die Kohlensäure Gase sind, so muss man die Thonzelle, nachdem die Lösung von essigsaurem Kali hineingegossen ist, oben verschliessen, und in dem Verschlusse ein Gasleitungsrohr anbringen, welches die erzeugten Gase zunächst in die Reinigungsapparate und endlich in den Recipienten führt.

Zu dem Ende setzt man auf die Thonzelle einen kurzen Glascylinder von ungefähr demselben Durchmesser, den die Zelle hat, auf. Hierauf verbindet man den Glascylinder mit der Thonzelle luftdicht, durch Umlegen eines Kautschuckstreifens an der Stelle, wo die beiden Cylinder zusammenstossen.

Es ist nun weiter nichts erforderlich, als 1) den gläsernen Theil dieses Thon-Glascylinders oben durch einen Kork zu schliessen, durch welchen der Draht vom + Pole der Batterie hindurch geht, so dass das Platinbleich, welches die Anode bildet, unter diesem Kork hängt und in die Flüssigkeit der Thonzelle eintaucht, sobald der Kork aufgesetzt ist, und 2) diesen Kork neben dem Drahte nochmals zu durchbohren und in diese Durchbohrung ein Gasleitungsrohr einzufügen, welches, sobald der Kork nun luftdicht schliesst, das in der Zelle entwickelte Gas weiter leitet.

Schliesst man endlich, sobald der ganze Apparat gehörig hergestellt und die Flüssigkeiten eingegossen sind, die Kette, so steigt ausserhalb der Thonzelle das an dem cylindrischen Kupferbleche entwickelte Wasserstoffgas auf, im Inneren der Thonzelle entwickelt sich reichlich Gas, welches mittels des angebrachten Gasleitungsrohrs durch einen mit rauchender Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat, behufs der Absorption von beigemengtem Essigsäuremethyläther, und dann durch mehrere mit Kalilauge gefüllte Kugelapparate, behufs der Entfernung der Kohlensäure, geleitet und endlich über Quecksilber aufgefangen wird.

Darstellung des Butyls. Kolbe 1849. Sind die darzustellenden Körper nicht gasförmig, sondern flüssig wie das Butyl, so braucht man den Raum, der die Kathode aufnimmt, von dem anderen, in welchen

die Anode geführt wird, an der das Butyl sich bildet, nicht abzuscheiden, beide Elektroden können ohne Weiteres in die in einem Glascylinder befindliche Lösung von valeriansaurem Kali eingesenkt werden. Dabei aber ist es zweckmässig, den Cylinder oben luftdicht durch einen Kork zu schliessen, durch welchen 1) die beiden Poldrähte der Batterie zu den aus cylindrisch gebogenem Platinblech bestehenden Elektroden (die Kathode kann Kupferblech sein) hinabsteigen, 2) ein Gasleitungsrohr hindurchgeht, aus welchem die entwickelten Gase, Wasserstoff von der Kathode, Kohlensäure von der Anode erzeugt, fortgeführt werden. Lässt man diese Gase nun durch ein in Kältemischung stehendes Gefäss hindurchströmen, so erhält man auch noch den Theil Butyl, der mit den entwickelten Gasen verflüchtigt wird, und folglich, falls man nicht abkühlte, verloren gehen würde. Auf demselben Wege haben später 1850 Brazier und Gossleth (*Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. LXXV. S. 249*) noch das Amyl durch Elektrolyse capronsaurer Salze und das Capronyl durch Elektrolyse des önanthylsauren Kali's dargestellt.

2) Darstellung der Alkoholradicale und ihrer Iodverbindungen durch Reduction derselben mittels Zink. Methode von Frankland 1849 und später. Es ist dieselbe Methode, nach der das Zinkäthyl und der Aethylwasserstoff von demselben Chemiker dargestellt wurden. (S. oben Aethylwasserstoff.) Frankland stellte auf diese Weise 1849 und später das Methyl, Aethyl und Amyl und das Zinkmethyl, Zinkäthyl, Zinkamyl dar.

3) Darstellung der Alkoholradicale aus den Iodverbindungen, Bromverbindungen oder Chlorverbindung derselben durch Reduction mittels Kalium. Man schmilzt die Iodverbindung eines Alkoholradicals mit Kalium zusammen in ein Glasrohr ein. Wurtz behandelte auf solche Weise das Iodbutyl. Nach mehrtägiger Einwirkung des Kaliums auf diese Verbindung bei der Temperatur des Wasserbades bilden sich Iodkalium, Butylen C_8H_8, Butylenwasserstoff C_8H_9,H und Butyl C_8H_9,C_8H_9.

Beim Aufbrechen des Rohrs entweicht das Butylen, darauf destillirt bei gelindem Erwärmen der Butylwasserstoff über, den man durch eine Kältemischung condensiren kann, dann steigt der Siedepunkt rasch auf 100°. Steigert man nun die Temperatur auf 105°, so destillirt das Butyl über. (Wurtz, *Comptes rend. T. XXXIX. p. 335.*)

Auf ähnlichem Wege erhielt Bouis, indem er Chlorcapryl mit Natrium behandelte, das Capryl $C_{16}H_{17},C_{16}H_{17}$.

Von besonderem Interesse sind ferner noch die folgenden gemischten Radicale.

Aethylbutyl.	Aethylamyl.	Butylamyl.	Butylcaproyl.	Methylcaproyl.
$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}$
Wurtz.	Wurtz.	Wurtz.	Wurtz.	Wurtz.

Alle diese Verbindungen sind 1855 von Wurtz dargestellt und zwar nach zwei verschiedenen Methoden.

1) Die drei ersten der obigen Körper wurden erhalten, indem man gleiche Aequivalente der Iodverbindungen mischte und die Mischung durch Natrium oder Kalium zerlegte. Z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_8H_9\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} = 2. \left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$$

2) Die beiden anderen erhielt man, als die Lösungen von gleichen Aequivalenten zweier in der Formylreihe um C_2 höher liegender Säuren elektrolysirt wurden. 100 Th. Oenanthylsäure z. B. werden mit 120 Th. Valeriansäure gemischt, die Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt und diese Flüssigkeit elektrolysirt; sie lieferte ausser Butylcaproyl auch noch das Caproyl.

2) Zweiatomige Aether.

Hierher gehören vielleicht die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$, wenn sie nicht etwa einen der oben schon bezeichneten Plätze einzunehmen haben.

Man nimmt meist an, diese Reihe beginne mit dem Methylengase C_2H_2. Regnault aber erhielt bei der Destillation von Holzgeist mit überschüssiger Schwefelsäure keineswegs dieses Gas.

Bis jetzt gilt für Methylen dasjenige Gas, welches Dumas und Peligot 1835 beim Durchleiten des Chlormethyls C_2H_3 durch ein glühendes Rohr darstellten; hierbei wird allerdings Salzsäure erzeugt, und somit ist die Möglichkeit der Bildung von Methylen gegeben $C_2H_3,Cl = HCl + C_2H_2$.

Perrot aber, indem er diesen Versuch wiederholte und das erzeugte Gas von Bromdampf absorbiren liess, fand, dass hier nicht Brommethylen, sondern $C_4H_4Br_2$ Bromelayl gebildet wurde. (*Annales de Chim. et de Phys. 3 Sér. T. XLIX. p. 94. 1857.*)

Dieser Versuch scheint dann ebenso wie der Regnault's dafür zu sprechen, dass ein Methylen gar nicht existirt. Obschon für diesen Fall nun auch noch kein Anhaltepunkt zur Beurtheilung der Constitution der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ gegeben ist, so muss doch wenigstens darauf hingewiesen werden, dass diese Gase vielleicht dem zweiatomigen Wasserstofftypus angehörige Aether sein können, nämlich:

Typus.	Aethylen, Elayl.	Propylen.	Butylen.	Amylen.	
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2\\C_2H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2\\C_4H_4\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_6H_6\end{matrix}\right\}$	etc.

wobei zahlreiche Isomerien möglich sind, indem man z. B. Butylen, Amylen, auch

Butylen.	Amylen.
$\left.\begin{matrix}C_2H_2\\C_6H_6\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_2\\C_8H_8\end{matrix}\right\}$

schreiben könnte, welche Isomerien in dem Grade, als ein Glied in dieser Reihe höher steht, immer zahlreicher werden würden. Die Paraffine von verschiedenen Eigenschaften sind vielleicht in der angegebenen Weise verschiedene Körper.

Wenn man nun auch auf diese Weise recht wohl die Formel aller

dieser Kohlenwasserstoffe, entsprechend den gewöhnlichen Verhältnissen ihrer Dampfdichten zu der Dichte des Wasserstoffes schreiben kann, so erfordert es, will man sie annehmen, zur Erklärung der Entstehung der Chlor-, Iod-, Bromverbindungen einer Hypothese, man muss dann voraussetzen, dass obige Molecule bei der Behandlung mit Chlor, Iod, Brom für gewöhnlich nicht sich spalten, sondern umsetzen. Bei der Bildung von Bromelayl müssen die beiden Methylene C_2H_2 entweder in ein Atom C_4H_4 zusammentreten, um $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Br_2\end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3Br\\HBr\end{matrix}\right\}$ zu bilden, oder jene Körper müssen die durch folgende Formeln

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2,Br\\C_2H_2,Br\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_2Br\\C_4H_4Br\end{matrix}\right\} \text{etc.}$$

auszudrückenden Constitutionen haben. Die verschiedenen Eigenschaften, welche die aus den Iod- oder Bromverbindungen ausgeschiedenen Radicale haben, scheinen allerdings anzudeuten, dass hier eine grössere Anzahl verschiedener Gruppirungen stattfindet, allein es lässt sich bis jetzt unter den durch blosses Combiniren zusammengestellten Formeln keine Auswahl treffen.

Eine verhältnissmässig nicht unbedeutende Anzahl der in diesem Abschnitte aufgezählten Kohlenwasserstoffe sowohl der Methylreihe als der Methylen- und Phenylreihe sind unter den Producten der trockenen Destillation aufgefunden, und oftmals sind die Entdeckungen derselben bei der Untersuchung solcher Producte gemacht worden.

Bekannte Glieder der Reihe der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ sind folgende:

Die Anfangsglieder sind gasförmig,

C_4H_4 Elayl, ölbildendes Gas,

C_6H_6 Propylen,

C_8H_8 Butylen,

Die folgenden sind ölförmig.

			Siedepunkt.	Dichte.	Dampfdichte.
Amylen	Frankland.	$C_{10}H_{10}$	35°	—	2,386
Hexylen	Fremy.	$C_{12}H_{12}$	55	—	2,875
Hexylen	C. G. Williams.	$C_{12}H_{12}$	71	—	3,020
Heptylen	C. G. Williams.	$C_{14}H_{14}$	99	0,718 bei 17°	3,320
Octylen	Bouis.	$C_{16}H_{16}$	125	0,723 bei 17°	3,900
Octylen	Cahours.	$C_{16}H_{16}$	108	0,708	3,920
Nonylen	Fremy.	$C_{18}H_{18}$	110	—	4,488

Diese Kohlenwasserstoffe sind ganz allgemeine Zersetzungsproducte der trocknen Destillation organischer Substanzen, besonders solcher von hohen Atomgewichten, wie Zucker, Stärke, Holz, Fette, Harze, (s. S. 179 Scheidungsmethoden). Mehrere derselben lassen sich indessen auch durch eine mehr oder weniger exacte Reaction darstellen.

Ein allgemeiner anwendbares Verfahren, diese Körper darzustellen, besteht darin, dass man zuerst die Brom- oder Chlorverbindungen derselben rein darzustellen sucht, und diese mittels Kaliums oder Natriums entbromt und entchlort.

Das Entioden, Entbromen, Entchloren der Verbindungen der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ mit Iod, Brom und Chlor kann nach **Berthelot** auch durch Wasserstoff im Ausscheidungsmomente bewerkstelligt werden. Durch Erhitzen des

Chloräthylens	$C_4H_4Cl_2$
Bromäthylens	$C_4H_4Br_2$
Brompropylens	$C_6H_6Br_2$
Brombutylens	$C_8H_8Br_2$

mit Iodkalium, Kupfer und Wasser auf höhere Temperaturen (275°) werden Aethylen (Elayl), Propylen, Butylen erhalten. Dabei erscheint auch wohl das Hydrür des entsprechenden einatomigen Radicals, so $C_4H_5, H = C_4H_4, H_2$, wie bei der Behandlung des Bromäthylens. (**Berthelot**, *Comptes rend. T. XLIV. p. 1246 und 1349. 1857.*)

Einige andere specielle Darstellungsmethoden sind folgende:

Das Aethylen ist 1795 von **Deiman**, **van Troostwyk**, **Bondt** und **Lauwerenburgh** entdeckt. Es entsteht bei der trocknen Destillation der Steinkohle, der Harze, Fette, Oele, und aus Weingeist, wenn man denselben mit einem grossen Ueberschusse conc. Schwefelsäure oder auch mit Zinkchlorid destillirt.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 - 2\,HO = C_4H_4$$

Das Propylen, Tritylen, C_6H_6, wird auch erhalten nach **Reynolds** 1851 (*Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. LXXVII. S. 114*), wenn man Fuselöl durch ein rothglühendes Rohr treibt.

Das Butylen C_8H_8 erhielt **Kolbe**, wie oben schon angegeben, bei der Elektrolyse des valeriansauren Kali's.

Das Amylen $C_{10}H_{10}$ erhält man bei der Destillation von Fuselöl (Amylalkohol) mit Schwefelsäure, oder mit Zinkchlorid oder durch Zersetzen des Amylchlorürs $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\Cl\end{matrix}\right\}$ durch schmelzendes Kali.

Das Caproylen, Hexylen, $C_{12}H_{12}$, ist von **Fremy** 1836 unter den Producten der trocknen Destillation der Metoleinsäure und Hydroleinsäure aufgefunden.

Das Heptylen $C_{14}H_{14}$ ist unter den Producten der trocknen Destillation der bituminösen Schiefer von **Williams** aufgefunden worden.

Das Octylen oder Caprylen $C_{16}H_{16}$ erhält man (nach **Bouis**, *Compt. rend. T. XXXVIII. p. 935*), wenn man auf das Caprylchlorid $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{17}\\Cl\end{matrix}\right\}$ Natrium in der Hitze einwirken lässt.

Das Nonylen $C_{18}H_{18}$ ist 1836 von **Fremy** unter den Producten der trocknen Destillation der Metoleinsäure und Hydroleinsäure aufgefunden worden.

3) Dreiatomige Aether

sind bis jetzt noch nicht bekannt.

B. Scheidungsmethoden.

Mehrere der oben aufgeführten Körper sind Producte der trocknen Destillation. Die trockene Destillation ist ein Zerstörungsprocess, durch höhere Temperatur bei Ausschluss des Sauerstoffs der Luft. Die Producte, welche sie liefert, sind in der Natur der zu zerstörenden Substanzen begründet. Vorzugsweise hat man bisher die Producte der trocknen Destillation der Hölzer, der Fette, Harze, Braunkohlen, bituminösen Schiefer und Steinkohlen untersucht. Betrachten wir zunächst die Natur dieser Materialien. Die Organe der Pflanzen, namentlich die holzreichen Stämme, die am häufigsten behufs der Gewinnung von Kohle, Holzgeist und Holzessig trocken destillirt werden, bestehen zum grösseren Theile ihres Gewichts in Körpern, welche man als Kohlenhydrate bezeichnet, und zwar aus Kohlenhydraten von höheren Atomgewichten.

Die Holzfaser, Cellulose, der Pflanzenschleim, die Stärke, das Gummi, Stoffe, welche im Vegetationsprocesse einer in den anderen übergehen und deren Zusammensetzung zwischen $C_{24}H_{24}O_{24}$ und $C_{20}H_{20}O_{20}$ liegt, machen den bei Weitem grösseren Theil der Hölzer aus.

Fettes und flüchtiges Oel, Harze, die sich während der Vegetation einer Pflanze in einzelnen Organen bis zu 50 Proc. desselben, wie in ölhaltigen Samen anhäufen, machen vom ganzen Gewichte des Pflanzenkörpers immer nur einen geringen Theil aus.

Die organischen Säuren betragen äusserst wenig vom Gewichte der ganzen Pflanze; dasselbe gilt von

den organischen stickstoffhaltigen Basen, und Ammoniaksalzen.

Die übrigen stickstoffhaltigen Körper, die sogenannten Proteinkörper, wie Eiweiss, Kleber, Legumin, betragen in einzelnen Organen, in den Samen wohl bis über ein Viertel vom Gewichte ihrer Trockensubstanz, schwinden aber in den verholzten Organen bis auf ein Minimum.

Es ist nun klar, dass die Producte der trocknen Destillation der Hölzer hauptsächlich in denen bestehen müssen, welche die Zellen-Holzfasersubstanz an und für sich liefert.

Bedenkt man nun, dass die Holzfaser in der lebenden Pflanze aus Zucker gebildet wird, dass der Zucker bei der Gährung zerfällt in Kohlensäure und Aethylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$, so hat es nichts Auffallendes, wenn wir bei der trocknen Destillation der Holzfaser, Cellulose, das niedere Glied dieser Alkoholreihe, den Methylalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$, auftreten sehen.

Die Zuckerarten aber und alle zuckerverwandten Körper sind hoch oxydirte Körper. Der Sauerstoff, der in $C_{12}H_{12}O_{12}$ enthalten ist, tritt, wenn diese Gruppe durch Hitze zerstört wird, in Form von C_2O_4 oder C_2O_2 aus, und unterstützt durch die höhere Temperatur und den Ausscheidungszustand, kann die Gruppe C_2O_2 in andere Typen eintreten

und die Kohlensäure C_2O_4 oxydirend wirken, indem sie selbst zu C_2O_2 reducirt wird.

Nun ist schon in der Einleitung S. 20 gezeigt, dass die Säureradicale der Formylreihe sich betrachten lassen als C_2O_2 + ein Alkoholradical z. B.

$$C_2O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ Ameisensäure,}$$

$$C_2O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ Essigsäure.}$$

Es ist daher erklärlich, wenn bei der Zerstörung der zuckerverwandten Substanzen Ameisensäure, Essigsäure und Verbindungen derselben mit den Radicalen jener Alkohole, wie z. B. essigsaures Methyloxyd, entstehen.

Die Alkaloide, die Proteinsubstanzen sind wahrscheinlich schon an und für sich Amidverbindungen, die Ammoniaksalze gehen durch Wasserentziehung in der Hitze darein über. Das Amid, indem es der grösseren Verwandtschaft und den Einflüssen der grösseren Menge, der Tension bei der gegebenen Temperatur folgt, tritt aus der einen Verbindung aus und mit den Radicalen der anderen erzeugten Substanzen zusammen. So entsteht aus Amid NH_2, indem es mit dem Radicale des Holzgeistes C_2H_3 zusammentritt $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\NH_2\end{matrix}\right\}$ Methylamin, ähnlich Aethylamin, Butylamin aus höheren Kohlenwasserstoffen, und auf solchem Wege mögen überhaupt alle jene Basen, welche man unter den Producten der trocknen Destillation findet, entstehen.

Die Producte der Destillation der Braunkohlen stehen denen der Hölzer und bituminösen Substanzen nahe; Säure ist darin vorherrschend.

Die Producte der trocknen Destillation der Steinkohle dagegen reagiren alkalisch, Ammoniak und flüchtige Basen treten hier schon reichlicher auf. Diese Producte stehen denen der trocknen Destillation von thierischen Materien näher. Die Steinkohle besteht in dem Ueberreste, auf nassem Wege langsam verkohlter Hölzer, die Holzsubstanz ist eines grossen Theils ihres Wasserstoffs und Sauerstoffs schon beraubt, und die Bildung grösserer Mengen von wasserstoffhaltigen und sauerstoffhaltigen Säuren, wie Essigsäure, ist somit nicht möglich.

Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ von hohem Atomgewichte treten reichlich bei der trocknen Destillation der Steinhohle auf, mit ihnen andere von relativ geringerem oder höherem Wasserstoffgehalte.

Die Producte der trocknen Destillation thierischer Substanzen sind stets stark ammoniakalisch, sie enthalten reichlich kohlensaures Ammoniak und andere basische stickstoffhaltige Körper. Der Reichthum an stickstoffhaltigen Producten charakterisirt dieselben besonders, und unter diesen treffen wir oftmals diejenigen Basen an, welche unter den Producten der trockenen Destillation der Steinkohle sich vorfinden.

Die vorstehenden Bemerkungen können ein Bild von den Umsetzungen geben, welche bei der Zerstörung so complexer organischer

Verbindungen eintreten, und die vorläufigen Andeutungen der Natur der Körper, die man aufzusuchen hat, zum Verständniss der Methoden dienen, die man bisher zur Untersuchung solcher Producte anwandte.

Hiermit im Zusammenhange soll sogleich vorausgeschickt werden, dass man die Producte der trocknen Destillation der Hölzer, Braunkohlen, bituminösen Schiefer, Steinkohlen, bisher fast immer nach zwei Richtungen hin studirt hat, man verfolgte

1) die stickstofffreien Körper, welche in den Destillaten enthalten sind, und

2) die stickstoffhaltigen Körper, die Basen.

Alle Methoden, welche man bisher zur Behandlung der Destillationsproducte von dergleichen Materialien, welche stickstoffhaltige und stickstofflose Producte liefern, erfand und befolgte, unterscheiden diese beiden Richtungen, oder nehmen wenigstens darauf Rücksicht und namentlich ist dieses seit der Zeit geschehen, wo A. W. Hofmann mit so bedeutendem Erfolge das Verfahren anwandte, die Theeröle behufs der Gewinnung der Basen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auszuziehen. Ebenso laufen die Methoden zur Darstellung der stickstofflosen Körper aus dergleichen rohen Destillationen meist darauf hinaus, vorerst durch Behandeln mit Säuren jene Basen zu entfernen, oder wo die Destillate an und für sich sauer sind, die Oele aus den wässrigen sauren Lösungen abzuscheiden und für sich weiter zu behandeln.

A. Die trockne Destillation der Hölzer im Grossen geschieht in der Absicht, Holzkohle, Holzessig und Holzgeist zu gewinnen, und wird so zu leiten gesucht, dass man an diesen Körpern möglichst viel gewinnt, dabei erhält man viel Gase von nicht bedeutender Leuchtkraft, welche vorzugsweise in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sumpfgas und nicht viel ölbildendem Gase bestehen, und eine reichliche Menge Theer. Will man vorzugsweise Gase und zwar Leuchtgas gewinnen, so muss, wie Pettenkofer gelehrt hat, die Zersetzung des Holzes so geleitet werden, dass die Gase, welche das Holz schon bei 150 bis 200° auszugeben anfängt, einen besonderen Raum, den sogenannten Generator durchströmen, worin dieselben auf weite Strecken über glühende Flächen geleitet werden.

So behandeltes Gas enthält dann eine hinreichende Menge von ölbildendem Gase, um nach Entfernung der Kohlensäure und gehöriger Reinigung als Leuchtgas verbraucht werden zu können.

Die Fabriken, welche Holz behufs der Gewinnung von Kohle und Holzessig trocken destilliren, erzeugen als Destillationsproducte 1) rohen Holzessig, 2) Holztheer. Der rohe Holzessig wird dann fabrikmässig rectificirt, dabei erhält man 3) rohen Holzgeist.

1) Der rohe Holzgeist enthält neben Methylalkohol, Xylit, Aldehyd, Aceton, Essigsäure-Methyläther eine Quantität des flüchtigeren Theils des Theers.

2) Der rohe Holzessig enthält alle vorigen und eine grössere Menge Theer nebst an Essigsäure gebundenen flüchtigen Basen.

3) Der Theer enthält eine Anzahl von Körpern von bestimmter Zusammensetzung, und besteht übrigens in Gemengen von in Zersetzung begriffenen Substanzen, die erst bei wiederholtem Destilliren vollständig in n euebestimmte Körper zersetzt werden.

Zur Gewinnung der bei der trocknen Destillation des Holzes erzeugten Körper ist man nun von diesen drei Rohproducten ausgegangen.

1) Der rohe Holzgeist sondert (Cahours, *Comptes rend. XXX. 319. 1850*) bei Zusatz von Wasser eine oben aufschwimmende blassgelbe Schicht ab. Sie besteht in dem flüchtigsten Theile des Holztheers, der bei der Rectification des rohen Holzessigs mit überdestillirte.

Nachdem man diese Schicht von der unteren wässrigen sich gehörig hat abscheiden lassen, hebt man sie ab. Es gelang Cahours nicht, diese Flüssigkeit, die bei 90° zu sieden anfängt, durch fractionirtes Destilliren in ihre Gemengtheile zu sondern. Er schüttelte sie mit conc. Schwefelsäure und liess die Mischung eine Zeit lang stehen. Dabei bildete sich eine braunrothe zähe Masse, auf der oben ein leichtes Oel schwamm. Dieses liess sich nun durch fractionirtes Destilliren zerlegen, und Cahours gewann daraus

Toluol $C_{14}H_7,H$ aus der bei 108—112° siedenden Fraction,
Xylol $C_{16}H_9,H$ aus der bei 128—130° siedenden Fraction,
Cumol $C_{18}H_{11},H$ aus der bei 145—148° siedenden Fraction.

Später, 1851, sind die bei der trocknen Destillation des Holzes entstehenden leichten Oele, d. h. diejenigen, welche leichter sind als Wasser, auch von Voelckel (*Poggend. Annal. Bd. 82. S. 496*) untersucht. Auch er behandelte diese Oele erst mit conc. Schwefelsäure, hob das sich aus der Mischung durch Ruhe wieder ausscheidende Oel ab, wusch es und unterwarf es der Destillation. Es besteht nach seinen Angaben in Kohlenwasserstoffen von der relativen Zusammensetzung C_6H_4 und in Oxyden derselben.

2) Aus dem rohen Holzessig kann der darin gelöst enthaltene Theer durch Auflösen eines indifferenten Salzes, wie Kochsalz, besonders Glaubersalz, abgeschieden werden. Dieses Verfahren hat Reichenbach namentlich angewandt, um den an Kreosot reichen Theil des Theers zu gewinnen. Man zieht die Salzlauge unter der ausgeschiedenen Schicht ab, sammelt den Theer, und destillirt ihn zuerst mit Wasser, wobei die flüchtigsten Körper übergehen, dann den Rest, der gegen Ende der Destillation übrigens stets verkohlt.

3) Den eigentlichen Theer hat man in den meisten Fällen durch fractionirtes Destilliren in Rohproducte von verschiedenen Siedepunkten zerlegt. Man unterscheidet auch hierbei zunächst das zuerst übergehende Oel, welches leichter ist als Wasser, von dem später folgenden, welches schwerer als Wasser ist.

Da die aus den Theeren 2. und 3. erhaltenen Körper meist nicht in dieses Capitel gehören, so sollen sie hier blos aufgezählt werden. Reichenbach stellte aus dergleichen Theeren dar: Kreosot, Eupion, Kapnomor, Pittacal, Cedriret, Paraffin. Ausserdem sind darin noch ge-

funden: das Pyroxanthogen Schweizer's, das durch Behandeln mit Kali in das Pyroxanthin Gregory's (oder Eblanin Scanlan's, 1847) übergeht.

Die Trennungsmethoden, welche man bei der Behandlung der Destillationsproducte des Holztheers sowohl, wie bei den Theeren von Braunkohlen und Steinkohlen angewandt hat, bestehen vorzugsweise in der Behandlung der bei fractionirtem Destilliren erhaltenen Destillate mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure behufs der Gewinnung der stickstoffhaltigen basischen Körper. Dann in der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, welche die Absonderung von Kohlenwasserstoffen und oxydirten Kohlenwasserstoffen bezweckt, die man dann durch weiteres Fractioniren sondert, und endlich in der Behandlung mit Aetzkali und fractionirendem Destilliren der mit Aetzkali behandelten Rohproducte. Mehrere der in den Destillaten enthaltenen Körper, so namentlich der Phenylalkohol, gehen mit Kali Verbindungen ein, so dass man aus an Phenylalkohol reichen Verbindungen durch Hinzufügen grosser Mengen festen Aetzkali's die Kaliverbindung desselben zum Auskrystallisiren bringen kann. Auch die eigentlichen Kreosote (die nach v. Gorup-Besanez verschieden vom Phenylalkohol sind) geben mit Kali Verbindungen ein, die beim Destilliren sich nicht so leicht zersetzen, und es können daher durch Destilliren solcher Producte mit Kali jene kreosotartigen Substanzen zurückgehalten werden, so dass das Destillat mehr oder weniger davon befreit übergeht. Die Kohlenwasserstoffe werden vom Kali nicht angegriffen, und es ist daher oftmals schon von grossem Nutzen, die Theeröle vor der Rectification mit Kalilauge zu schütteln, sei es mit verdünnter, um die darin enthaltenen Säuren zu entfernen, oder mit concentrirter, um jene harzartigen oder pechartigen unbestimmten Zersetzungsproducte abzusondern. Man hebt dann die auf diese Weise geläuterte Oelschicht ab, und unterwirft erst diese der Rectification.

B. Die trockene Destillation der Braunkohlen. Die Braunkohlen sind in neuerer Zeit vielfach zur Erzeugung von Beleuchtungsmaterialien verwandt. Man unterwarf sie der trocknen Destillation, um einerseits flüssige Brennöle, das sogenannte Mineralöl, Photogen, und andererseits festen Brennstoff, das Paraffin zu gewinnen.

Die Braunkohlen fangen weit unter dunkler Rothgluth an Destillationsproducte auszugeben. Zuerst geht Wasser mit einer geringen Menge der flüchtigsten Oele über. Bevor Dunkelrothgluth eintritt, scheint nicht viel von gasförmigen Kohlenwasserstoffen überzugehen, da die Gase mit blauer, wenig leuchtender Flamme brennen. Bei Dunkelrothgluth geht ölbildendes Gas (Elayl) mit anderen Kohlenwasserstoffen über. Die übrigen Gase, welche die Braunkohle liefert, sind Kohlenoxyd, Kohlensäure, geringe Mengen Schwefelwasserstoff, Cyanwassertoff, Schwefelammonium.

Ausser dem Elayl gehen nun später zu Flüssigkeiten condensirbare Kohlenwasserstoffe über. Die flüchtigeren zuerst destillirenden von etwa 0,82 spec. Gewicht nennt man meist leichtes Oel.

Diesem folgt das sogenannte schwere Oel von etwa 0,87 spec. Gew., das bei der Ruhe durch sich ausscheidendes Paraffin erstarrt. Man befreit das Paraffin von dem flüchtigen Theile durch die Centrifugal-

maschine oder durch sogenannte Lutschapparate, eine Vorrichtung, welche unter dem auf einem Tuche ausgebreiteten Paraffinbrei einen luftleeren Raum erzeugt. Man stellt diesen Apparat aus hölzernen hohen Gefässen her, die erst mit Wasser gefüllt werden, worauf man durch das Ausfliessen des Wassers den leeren Raum erzeugt. WAGENMANN, VOHL u. A. haben sich in neuerer Zeit mit diesem Fabrikzweige vielfach beschäftigt.

C. Trockne Destillation der bituminösen Schiefer. Die bituminösen Schiefer liefern bei der trocknen Destillation ausser zu Leuchtgas tauglichen Gasen ein dickes Brenzöl. Dieses giebt, wenn es fractionirt destillirt wird, flüchtige Oele, die man in Fractionen von 80 bis 300° aufsammeln kann.

Die meisten dieser Oele sind Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{2n}H_{2n}$. (LAURENT *Annal. de Chim. et de Phys. LXIV. 321.*) Aus der bei 200—280° siedenden Fraction stellte LAURENT das Ampelin dar. Man gewinnt daraus Photogen und Paraffin fabrikmässig.

D. Die trockne Destillation der Fette und Harze liefert an ölbildendem Gase reiches Leuchtgas, und flüssige Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{2n}H_{2n}$. Aus der Phenylreihe das Benzol, welches von FARADAY bereits 1825 unter den Producten der trocknen Destillation von Fetten aufgefunden wurde. Das Toluol wurde 1838 von PELLETIER und WALTER (*Annal. d. Chim. et de Phys. LXVII. 278*) unter den Producten der trocknen Destillation der Harze bei der Erzeugung von Leuchtgas entdeckt. DEVILLE stellte es durch trockne Destillation des Toluharzes dar und GLÉNARD und BOUDAULT gewannen es bei der trocknen Destillation des Drachenbluts.

E. Trockne Destillation der Steinkohle. Die Destillation der Steinkohle liefert, wie die der Hölzer, Leuchtgas, ein wässriges Destillat und Theer. Die beiden letzteren Producte enthalten Basen, indifferente Körper und Säuren.

Die zur Gewinnung der im Steinkohlentheer angetroffenen Basen dienenden Methoden werden weiter unten im VII. Capitel genauer angegeben. Die indifferenten Körper sind flüssige und feste Kohlenwasserstoffe: Benzol, Toluol, Cumol, Naphthalin, Paranaphthalin, Chrysen und Pyren.

Die Destillationsproducte, welche die Boghead-Cannelkohle bei schwacher Hitze ausgiebt, enthalten auch verschiedene Alkoholradicale.

GREVILLE WILLIAMS (*Phil. Mag. 4. Bd. XIII. p. 134*) hat zur Trennung der darin enthaltenen Körper folgendes Verfahren eingeschlagen:

Das Destillat von 0,750 spec. Gew. wird mit rauchender Salpetersäure oder auch einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt. Nach gehöriger Einwirkung dieser Säure sammelt man das sich davon absondernde, durch die Säure nicht veränderte Oel, trocknet es durch Hineinstellen von festem Aetzkali und rectificirt es über Kalium. Nun folgt ein vielfach wiederholtes fractionirtes Destilliren. Hierbei erhielt dieser Chemiker die Alkoholradicale:

				Spec. Gew. bei 18°.
Propyl	$(C_6H_7)_2$	siedend bei	68°	0,6745
Butyl	$(C_8H_9)_2$	- -	119°	0,6945
Amyl	$(C_{10}H_{11})_2$	- -	159°	0,7365
Caproyl	$(C_{12}H_{13})_2$	- -	202°	0,7568

Ausser den hiermit aufgezählten Alkoholradicalen C_nH_{n+1} finden sich unter den Producten der trocknen Destillation der Boghead-Cannelkohle nun auch noch die Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{2n}H_{2n}$ und Kohlenwasserstoffe der Phenylreihe. Um diese zu gewinnen, verfuhr Williams folgendermaassen:

Man bringt 4 Unzen Brom mit dem 8fachen Volum Wasser in eine Flasche und fügt die nach der vierzehnten Rectification bei 71—77° siedende Naphtha nach und nach hinzu. Die Naphtha wird vom Brom ganz und gar aufgenommen, man wendet, um vollständig zu bromiren, das Brom im Ueberschusse an, so dass das bromirte Oel roth aussieht und entfernt den Ueberschuss an Brom durch Quecksilber. Unter dem bromirten Oele sammelt sich, wenn es längere Zeit mit Wasser in Berührung bleibt, eine Schicht, die in einem Hydrate der Bromwasserstoffsäure $HBr + 15\,HO$ besteht.

Destillirt man das rohe bromirte Oel, so gehen Benzol und die oben erwähnten Alkoholradicale über und es bleibt das bromirte Oel von viel höherem Siedepunkte zurück. Das Destillat giebt bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure Nitrobenzol, und wenn man es dann im Wasserbade destillirt, so geht Propyl über, das man auf diese Weise vomBenzol trennt.

Das bromirte Oel fängt bei 80° an zu sieden und zeigt zuerst keinen constanten Siedepunkt, bis die Temperatur auf 123 gestiegen ist, weil es hartnäckig Benzol und jene Alkoholradicale zurückhält. Man behandelt das bromirte Oel mit Natrium, und erhält Bromnatrium und den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$, also Caproylen oder Hexylen, und das Heptylen $C_{14}H_{14}$.

Die Zersetzung, welche die bromirten Oele durch Natrium erleiden, ist übrigens keineswegs einfach. Es scheidet sich dabei Kohle aus und es werden geringe Mengen von Fettsäuren gebildet.

In den flüchtigen Oelen, welche bei der Destillation des Steinkohlentheeröls zuerst übergehen und leichter sind als Wasser, fand Mansfield (*Chem. Soc. Quart. J. I. 244. Centralbl. 1849. S. 376*) Benzol und Toluol in reichlicher Menge, das seitdem bekanntlich daraus fabrikmässig gewonnen wird. Mansfield fand, dass das Benzol, wenn man die bei 80—90° siedende Fraction auf —10—12° abkühlt, aus der Mischung mit den übrigen Kohlenwasserstoffen auskrystallisirt und auf diesem Wege am besten von anderen Kohlenwasserstoffen zu trennen ist.

In den mittels Schwefelsäure von Basen befreiten leichten Oelen der fractionirten Destillation vom Steinkohlentheeröle fand Ritthausen 1854 (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI. S. 74*):

Benzol $C_{12}H_6$ in dem bei 80—81° siedenden Theile,
Toluol $C_{14}H_8$ in dem bei 110—111° siedenden Theile,

Cumol $C_{18}H_{12}$ in dem bei 140° siedenden Theile;

Xylol $C_{16}H_{10}$ und Cymol $C_{20}H_{14}$ waren in unbedeutender Menge darin, am reichlichsten das Toluol vorhanden.

Church erhielt aus der in der Nähe von 126° siedenden Fraction des Steinkohlentheeröls Xylol $C_{16}H_{10}$.

Das Chrysen und Pyren Laurent's findet man in den Fractionen, welche bei der Destillation des Steinkohlentheers zuletzt übergehen. Diese bestehen in einer weichen gelben oder rothen Masse und einem dicken Oele, in welchem man krystallinische Flittern erkennt. Was bei der Destillation derselben im Halse der Retorte sich condensirt, enthält vorzugsweise Chrysen, was in die Vorlage übergeht Pyren. Man trennt Chrysen und Pyren durch Aether, worin ersteres unlöslich ist, während das Pyren gelöst wird. Man gewinnt es aus der Aetherlösung durch starkes Abkühlen, wodurch das Pyren in rhombischen Blättchen ähnlich dem Paranaphthalin auskrystallisirt. Das Chrysen ist gelb, gleichfalls krystallinisch (Laurent, *Annal. de Chim. et de Phys. T. LXVI. p. 136.*)

Aus den bei viel höherer Temperatur als das sogenannte „todte Oel" übergehenden Producten des Steinkohlentheers schied später auch C. G. Williams die von Laurent als Gemenge von Pyren und Chrysen betrachtete Substanz ab. Beim Lösen in Aether hinterbleibt unreines Chrysen $C_{12}H_4$, das man durch Umkrystallisiren aus Steinkohlennaphtha reinigt.

Das Naphthalin endlich ist 1820 (*Annals of Phil. Thomson's. XV. 74*) von Garden im Steinkohlentheere entdeckt. Es ist in allen Theeren enthalten und entsteht aus einer Menge organ. Substanzen, wenn diese bei sehr hohen Temperaturen trocken destillirt werden.

Man gewinnt es nach Laurent am besten dadurch, dass man den Theer erst längere Zeit an der Luft stehen lässt oder Chlor hindurchleitet, ihn dann in Destillirgefässen längere Zeit erhitzt, um das Wasser auszutreiben, und destillirt. Die erst übergehenden Oele enthalten wenig Naphthalin, und setzen es beim Abkühlen auf —10° in Krystallen ab. Die später übergehenden enthalten mehr und erstarren oft ganz durch ausgeschiedenes Naphthalin. Man presst das Flüssige ab und reinigt es durch Sublimation.

Die Reinigung geschieht nach Otto (*Annal. d. Chem. u. Pharm. XCIII. S. 383. 1855*) am besten durch Sublimation. Man bringt 0,5 Pfd. rohes Naphthalin in eine grosse Porcellanschale, bedeckt den Naphthalinkuchen mit einigen Scheiben Fliesspapier, damit diese das anhängende Oel einsaugen, klebt dann einen Bogen Fliesspapier über die Oeffnung der Schale und stellt sie auf das Sandbad. Nach einigen Stunden ist das Innere der Schale ganz mit blendend weissen Naphthalinblättern erfüllt.

Ueberblicken wir nun alle die einzelnen Verfahrungsweisen, welche von den Chemikern eingeschlagen wurden, um aus den Gemengen der verschiedensten Substanzen, die bei der trocknen Destillation erzeugt werden, jene flüssigen Kohlenwasserstoffe zu gewinnen, so lassen sie sich alle auf folgende wenige Methoden reduciren.

1) Fractionirtes Destilliren. Dieses Verfahren nimmt unter

allen übrigen den ersten Rang ein. Das Rohmaterial rectificirt man zuerst im Grossen und wechselt dabei schon mindestens dreimal die Vorlage, die erste Vorlage enthält die flüchtigsten Gemengtheile, in der letzten Vorlage dagegen werden die Gemengtheile von den höchsten Siedepunkten aufgesammelt.

Mit jeder der drei auf solchem Wege erhaltenen Fractionen beginnt ein neues fractionirtes Destilliren aus der tubulirten Retorte, in deren Tubulus ein Thermometer eingekorkt ist. So lange die in der Retorte siedende Flüssigkeit ein Gemenge von Flüssigkeiten ist, die einigermaassen weit von einander liegende Siedepunkte haben, wird die Quecksilbersäule im Thermometer, während die Flüssigkeit kocht, nicht stationär, sondern in dem Maasse, als die flüchtigeren Gemengtheile abdestilliren, immer mehr den Siedepunkt der am wenigsten flüchtigen Gemengtheile annehmen, bis endlich, wenn nur die letzte noch in der Retorte vorhanden ist, die Destillation bei constantem Siedepunkte weiter verläuft.

Steigt oder schwankt der Siedepunkt einer Flüssigkeit beim Destilliren in Einem fort, so ist das ein Beweis, dass dieselbe entweder ein Gemenge chemisch und physikalisch verschiedener Substanzen ist, oder dass die Flüssigkeit das Sieden nicht ohne Zersetzung zu erleiden erträgt, in welchen Fällen dann durch das fractionirte Destilliren ebensowenig etwas erreicht werden kann, wie in dem noch anderen Falle, wo man es mit Gemengen von Flüssigkeiten zu thun hätte, deren Siedepunkte ganz nahe an einander liegen. Sehr häufig haben Chemiker, um reine Producte zu erhalten, das Fractioniren jeder Fraction fortgesetzt, bis ein mehr als funfzehnfach rectificirtes Destillat erhalten wurde.

2) Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren. Dieses geschieht um die stickstoffhaltigen Basen zu entfernen. Nach dieser Behandlung wird das Oel mit Wasser, dem man zuerst auch noch etwas kohlensaures Natron hinzufügt, gewaschen, um alle Säure zu entfernen, und dann weiter behandelt.

3) Behandeln mit conc. Schwefelsäure. Man schüttelt die rohen Oele mit conc. Schwefelsäure zusammen und überlässt die Mischung dann der Ruhe. Die Schwefelsäure verkohlt oder zerstört viele jener braunen harzartigen und pechartigen brenzlichen Producte oder verbindet sich damit, während ein davon mehr oder weniger befreites geläutertes Oel sich aus der Mischung ausscheidet und als eine besondere Schicht auf die Oberfläche sich begiebt, die man abhebt und weiter behandelt.

4) Das Behandeln mit verdünnter Kalilauge oder mit Lösungen von Soda. Dieses hat den Zweck, Säuren aus den Oelen zu entfernen.

5) Das Behandeln mit conc. Kalilauge. Dieses geschieht in einigen besonderen Fällen, um Körper, welche mit Kali feste krystallisirbare Verbindungen eingehen, zu gewinnen, oder falls man andere daneben vorkommende gewinnen will, diese davon zu befreien. Man muss die Kalilauge bisweilen in höchstem Grade conc. anwenden, d. h. heisses

Wasser mit Kali sättigen, diese Lösung mit dem Oele zusammenschütteln und nun noch festes Kali hineinstellen. So z. B. bei der Gewinnung der Kreosot- und Phenylalkohol-Kaliverbindungen.

Das Zusammenschütteln solcher Oele mit Kalilauge, Kalkmilch kann häufig auch den Zweck erfüllen, theerartige, harzartige Körper und auch einige andere Körper von bestimmter Zusammensetzung, mit denen diese starken Basen Verbindungen eingehen, in der wässrigen Flüssigkeit gelöst zu erhalten, um gegen diese Basen indifferente Substanzen davon zu trennen, die dann bei Ruhe eben als eine Schicht geläuterten Oeles sich ansammeln.

6) Das Bromiren. Indem man flüchtige wie gasförmige Producte der trocknen Destillation mit Brom nach den im ersten Capitel angegebenen Bromirmethoden unterwirft, gehen die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ zuerst in die Bromverbindungen $C_{2n}H_{2n}, Br_2$ und bei intensiverem Bromiren in weiterbromirte Körper über. Hierdurch kann bisweilen eine Scheidung von anderen Körpern, die sich nicht bromiren, bewerkstelligt werden. Die Bromverbindung wird dann durch Kalium, oder indem man sie der Einwirkung von Iodkaliumlösung und Kupfer aussetzt, wieder zu entbromen gesucht.

7) Das Nitriren. In Fällen, wo man durch die vorstehenden Verfahrungsweisen nicht zum Ziele gelangt, kann oftmals das Nitriren noch zu einem Resultate führen. Die Salpetersäure zerstört vielleicht einen oder einige der Gemengtheile, nitrirt dabei aber einen derselben, der dann, namentlich wenn er krystallisirbar ist, als Nitroverbindung isolirt werden kann.

Bezüglich der gasförmigen Producte der trocknen Destillation sei hier noch kurz erwähnt, dass Kohlensäure durch Kalilauge, Kohlenoxydgas von einer Lösung des Kupferchlorürs in Ammoniak (Leblanc, Stas und Doyère, (*Compt. rend. T. XXX. p. 483*), ölbildendes Gas C_4H_4, Propylengas C_6H_6 und Butylengas C_8H_8 alle durch Chlor oder Brom zu Flüssigkeiten condensirbar sind und auch von rauchender Schwefelsäure absorbirt werden, so wie dass Schwefelwasserstoff durch Metallsalzlösungen, wie Bleiessiglösung, entfernt werden kann.

C. Behandlungsmethoden.

Die Glieder der in den beiden vorigen Abschnitten aufgeführten Reihen von Verbindungen verhalten sich gegen andere Körper, mit denen man sie behandelt, häufig einander ganz ähnlich, so dass man durch eine einzige allgemeine Gleichung diejenige Reaction ausdrücken kann, durch welche aus jenen ersten Reihen andere secundäre Reihen von Umsetzungsproducten und Abkömmlingen dargestellt worden sind. In solchen Fällen kann man die Einleitung solcher Reactionen als Methode zur Erzeugung einer gewissen Klasse von Verbindungen betrachten.

Solche allgemeine Reactionen, deren Erfolg man im Allgemeinen mit grösster Wahrscheinlichkeit vorausbestimmen kann, sind folgende:

a) Durch weitere Einwirkung des Chlors, Iods, Broms, sei sie bewirkt durch längere Dauer der Berührung dieser Körper mit den Chlor-, Iod-, Bromverbindungen organischer Radicale oder durch Zuhülfenahme des Sonnenlichtes, werden noch mehrere von den Wasserstoffatomen in den Radicalen der ersteren Verbindungen durch jene Metalloide ersetzt.

Setzt man Methylchlorür C_2H_3, Cl mit Chlorgas gemengt dem Sonnenlichte aus, so verwandelt es sich in weiter gechlorte Körper, nämlich:

1) das gechlorte Chlormethyl $C_2H_2Cl_2$,

2) das zweifach gechlorte Chlormethyl C_2HCl_3,

3) das dreifach gechlorte Chlormethyl C_2Cl_4, wobei zu bemerken ist, dass die Namen nur die Abstammung ausdrücken, da man nicht wissen kann, ob diese Körper noch demselben Typus angehören. Nr. 2 ist das Chloroform und Nr. 3 ein Chlorkohlenstoff.

Das Chloräthyl entzündet sich mit Chlor im Sonnenlichte. Lässt man das Chlor langsam, zuerst im zerstreuten Lichte und darauf im Sonnenlichte weiter einwirken, so erhält man

das gechlorte Chloräthyl $C_4(H_4Cl)Cl$,
das zweifach gechlorte Chloräthyl $C_4(H_3Cl_2)Cl$,
der dreifach gechlorte Chloräthyl $C_4(H_2Cl_3)Cl$,
den Chlorkohlenstoff C_4H_6.

Körper, in denen der Reihe nach immer mehr Wasserstoff durch Chlor ersetzt worden ist, bis endlich nur Chlor und Kohlenstoff noch übrig bleiben.

Das Chloramyl $C_{10}H_{11}Cl$ mit Chlor zusammen dem Sonnenlichte ausgesetzt, nimmt noch mehr Chlor auf, es bildet sich ein achtfach gechlortes Chloramyl $C_{10}H_3Cl_8$, Cl.

Das Phenylchlorür $C_{12}H_5$, Cl verwandelt sich mit Chlor im Sonnenlichte in die Chlorverbindung $C_{12}H_6$, Cl_6.

Ausserordentlich zahlreich sind die Chlor- und Bromverbindungen des Naphthalins. Man kann diese Körper, die von Laurent seit 1832 dargestellt und untersucht wurden, in zwei Klassen theilen:

1) solche, bei welchen die Summe der Wasserstoffatome + Chloratome mehr als 8 ausmacht (mehr als die Summe der Wasserstoffatome im Naphthalin $C_{20}H_8$). Sie werden von Kali in weingeistiger Lösung angegriffen;

2) solche, bei welchen die Summe der Wasserstoffatome + Chloratome 8 ausmacht. Diese werden von weingeistiger Kalilösung nicht angegriffen.

I. Klasse.		II. Klasse.	
Naphthalinchlorür	$C_{20}H_8$, Cl_2,	Chlornaphthalin	$C_{20}H_7Cl$,
Naphthalinbichlorür	$C_{20}H_8$, Cl_4,	Bromnaphthalin	$C_{20}H_7Br$,
Chlornaphthalinbichlorür	$C_{20}H_7Cl$, Cl_4,	Trichlornaphthalin	$C_{20}H_5Br$
Bichlornaphthalinchlorür	$C_{20}H_8Cl_2$, Cl_4,	und andere mehr.	
Bromnaphthalinchlorür	$C_{20}H_7Br$, Cl,		
Tribromnaphthalinbromür	$C_{20}H_5Br_3$, Br_2,		
Naphthalinbichlorbromür	$C_{20}H_8$, Cl_3Br,		

Bibromnaphthalinbichlorür $C_{20}H_6Br_2, Cl_4$,
Bichlornaphthalinbibromür $C_{20}H_6Cl_2, Br_4$,
Chlorbromnaphthalinbibromür $C_{20}H_6ClBr, Br_4$,
Bibromnaphthalinbibromür $C_{20}H_6Br_2, Br_4$,
Bibromchlornapthalinbichlorür $C_{20}H_5Br_2Cl_2, Cl_4$,
Tribromnaphthalinbibromür $C_{20}H_5Br_3, Br_4$.

Ganz ähnlich verhalten sich auch die Chlor-, Iod- und Bromverbindungen der zweiatomigen Alkoholradicale.

Das Chloräthylen (Chlorelayl) $C_4H_4Cl_2$, verwandelt sich, wenn man längere Zeit Chlor auf dasselbe einwirken lässt, in

1) gechlortes Chlorelayl C_4H_3Cl, Cl_2,
2) zweifach gechlortes Chlorelayl $C_4H_2Cl_2, Cl_2$,
3) dreifach gechlortes Chlorelayl C_4HCl_3, Cl_2,
4) vierfach gechlortes Chlorelayl C_4Cl_4, Cl_2.

Der letztere Körper, der Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 entsteht, wenn man die Reaction im Sonnenlichte oder in der Wärme sich vollenden lässt.

Durch Bromiren hat man folgende Körper erhalten:

Bromelaylbromür C_4H_3Br, Br_2,
Bibromelaylbromür $C_4H_2Br_2, Br_2$,
Tribromelaylbromür C_4HBr_3, Br_2,
Perchlorelaylbromür C_4Cl_4, Br_2.

Das Propylen liefert bei weiter fortgesetztem Chloriren und Bromiren folgende Körper:

		Siedepunkt.
Propylenchlorür	$= C_6H_6Cl_2$	—104°
Chlorpropylenchlorür	$= C_6H_5Cl_3$	—170°
Bichlorpropylenchlorür	$= C_6H_4Cl_4$	—195 bis 200°
Trichlorpropylenchlorür	$= C_6H_3Cl_5$	—220 - 225°
Quadrichlorpropylenchl.	$= C_6H_2Cl_6$	—240 - 245°
Quintichlorpropylenchl.	$= C_6HCl_7$	—260°
Sexchlorpropylenchlorür	$= C_6Cl_8$	—280°.

b) Kalium entchlort, entiodet, entbromt mehrere jener Verbindungen. Bei einatomigen Verbindungen von Säure- und Alkoholradicalen hat man weniger entschiedene Resultate erhalten als bei den zweiatomigen, und auch bei diesen ist die Reaction meist nicht rein.

Kalium wirkt z. B. auf das Benzoylchlorid $C_{15}H_5O_2, Cl$ nicht ein.

Cloräthyl giebt, wenn man Kaliumstücken nach und nach dazu bringt, ohne Gasentwicklung eine Masse, die in einem Gemenge von Chlorkalium und einer Verbindung des Alkoholradicals mit Kalium besteht, übrigens noch nicht genau bekannt ist.

c) Kali oder Natron in wässriger Lösung wirkt auf die Verbindungen des Iods, Broms, Chlors mit Säureradicalen ein, es bildet sich Iod-, Brom- oder Chlormetall und das Kali oder Natronsalz des Säureradicals.

Das Benzoylchlorid $C_{14}H_5O_2, Cl$ mit Kalilauge erhitzt, liefert sofort

Chlorkalium und benzoesaures Kali. Ebenso verhält sich das Cumylchlorid $C_{20}H_{11}O_2,Cl$, welches cuminsaures Kali und Chlorkalium giebt.

Auf die Chlor-, Iod-, Bromverbindungen der Alkoholradicale, welche 1 At. dieser Metalloide enthalten, wirkt Kali oder Natron in wässriger Lösung meist nicht unmittelbar ein. Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren findet allerdings eine Einwirkung statt, allein die Zersetzung, welche hier statthat, ist meist je nach der angewandten Temperatur verschieden und lässt sich nicht durch eine bestimmte Gleichung ausdrücken.

Die zweiatomigen Verbindungen der Art werden gleichfalls nicht gut durch wässriges Kali zerlegt. Bei der Behandlung mit Kali oder Natron aber in weingeistiger Lösung nimmt dieses stets die Elemente der Salzsäure aus den Chlorverbindungen hinweg. Aehnlich wirkt es auf die Iod- und Bromverbindungen.

Die verschiedenen oben aufgeführten gebromten Bromelayle z. B. geben, wenn man sie mit Kali in weingeistigen Lösungen erhitzt, folgende Körper:

Bromelayl C_4H_3Br,
Bibromelayl $C_4H_2Br_2$,
Tribromelayl C_4HBr_3

Aus den verschiedenen oben aufgeführten gechlorten Propylenchlorüren erhielt man durch Behandeln mit Kali in weingeistiger Lösung folgende Körper:

Chlorpropylen	$= C_6H_4Cl$
Bichlorpropylen	$= C_6H_4Cl_2$
Trichlorpropylen	$= C_6H_3Cl_3$
Quadrichlorpropylen	$= C_6H_2Cl_4$
Quintichlorpropylen	$= C_6HCl_5$
Sexchlorpropylen	$= C_6Cl_6$.

d) Schwefelkalium wandelt mehrere jener gechlorten Radicale in Schwefelverbindungen um.

Lässt man die Lösung des holländischen Oels in Alkohol mit einer weingeistigen Lösung von Schwefelkalium zusammen an der Luft stehen, so bildet sich Schwefeläthylen $C_4H_4S_2$. Es scheint sich dabei zuerst die Verbindung $C_4H_4S_2 + 2\,KS$ zu bilden, die sich an der Luft nachher zersetzt. (Löwig und Weidmann.)

Zweifach Schwefelkalium erzeugt unter ähnlichen Umständen bei Luftabschluss die Schwefelverbindung $C_4H_4S_4$.

e) Diejenigen gechlorten Körper dieses Capitels, in welchen sehr viele Wasserstoffatome durch Chlor oder Brom ersetzt sind, werden häufig durch Erhitzen (Destilliren) in Salzsäure und einen Körper, der nun weniger Chlor und Wasserstoff enthält, gespalten. Destillirt man z. B. das Naphthalinbichlorür $C_{20}H_8,Cl_4$, so erhält man das Bichlornaphthalin $C_{20}H_6Cl_2$.

f) Wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich mit den Hydrüren häufig zu eigenthümlichen Säuren, welche man als schweflige Säure

betrachten kann, in welcher ein At. Wasserstoff durch das Alkoholradical ersetzt worden ist, so dass diese zweibasische Säure jetzt nur noch einbasisch ist.

Phenylhydrür und rauchende Schwefelsäure verbinden sich mit einander zu einer solchen Säure,

$$\left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ C_{12}H_5,H \end{matrix}\right\} O_4 = C_{12}H_6S_2O_6 \text{ Sulphobenzidsäure,}$$

in welcher das eine Atom H durch Metall ersetzbar ist. Diese Säure lässt sich als schweflige Säure betrachten, in welcher ein At. H durch das Radical Phenyl = $C_{12}H_5$ ersetzt worden ist.

Ganz ebenso verhält sich das Toluol und Cumol: es liefert, wenn man es mit rauchender Schwefelsäure zusammenbringt, die Sulphotoluolsäure, (toluolschweflige Säure).

Schweflige Säure.	Sulphotoluolsäure.	Sulphocumolsäure.
$\left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ H\,H \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ C_{14}H_7,H \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ C_{18}H_{11},H \end{matrix}\right\} O_4.$

Durch Auflösen von Naphthalin in auf 90 erwärmter Schwefelsäure erhält man die naphthalinschweflige Säure oder Sulphonaphthalinsäure

$$C_{20}H_8S_2O_6 = \left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ C_{20}H_7,H \end{matrix}\right\} O_4; \text{ ihre Salze sind } \left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ C_{20}H_7,M \end{matrix}\right\} O_4.$$

Auch die Chloride einiger der einatomigen Alkoholradicale scheinen mit Schwefelsäure derartige Säuren zu bilden.

Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt den Dampf vom Chloräthyl und es bildet sich eine rauchende bei 130° siedende Flüssigkeit.

Das Chlornaphthalin giebt, wenn es mit 2 Vol. conc. Schwefelsäure auf 140° erhitzt wird, die Chlorsulphonaphthalinsäure $C_{20}H_7ClS_2O_6 =$

$$= \left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ C_{20}H_6Cl,H \end{matrix}\right\} O_4.$$

Das Verhalten der zweiatomigen Radicale C_4H_4, C_6H_6 etc. zu Schwefelsäure ist eigenthümlich. Alle diese Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ werden von rauchender Schwefelsäure absorbirt.

Nach der Absorption des ölbildenden Gases von concentrirter Schwefelsäure soll in derselben nach Berthelot Weinschwefelsäure enthalten, also Alkohol regenerirt worden sein: $C_4H_4 + 2\,HO = C_4H_6O_2$ Alkohol. Ebenso soll man aus Propylen den Propylalkohol erhalten.

Mit wasserfreier Schwefelsäure bildet das ölbildende Gas zuerst Aethionsäureanhydrid = $C_4H_4, 4\,SO_3$. Löst man die Krystalle dieser Säure in Wasser, so bildet sich die Aethionsäure $C_4H_4, 4\,SO_3 + 2\,HO$. Kocht man die Lösung der letzteren, so bildet sich die Isäthionsäure $C_4H_4, 2\,SO_3, 2\,HO$.

g) Setzt man die gechlorten, gebromten, iodirten Alkoholradicale einer höheren Temperatur aus, so geben sie Salzsäure und verschiedene Kohlenwasserstoffe. Treibt man den Dampf vom Chloräthyl durch ein glühendes Rohr, so giebt er Methylengas und Salzsäure $C_2H_3Cl = C_2H_2 + HCl$. Dumas u. Peligot 1835. (Man vergl. indessen oben S. 176.)

Treibt man Chloräthyl durch ein glühendes Rohr, so erhält man Salzsäure und ölbildendes Gas.

Treibt man Elaylchlorür durch ein glühendes Rohr, so bilden sich Chlorkohlenstoff, Kohle und Naphthalinkrystalle.

Treibt man den Dampf vom Chlormethyl über erhitzten Natronkalk, so erhält man Chlornatrium, ameisensaures Natron und Wasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Cl\end{matrix}\right\} + 2.\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2HO_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + 2.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Die Nitroverbindungen und stickstoffhaltigen Verbindungen finden sich im VII. Capitel.

V. CAPITEL.

TYPUS $\left.\begin{matrix}\alpha H\\ \beta H\end{matrix}\right\} O_2$.

Das diesem Capitel vorangesetzte Symbol ist der Wassertypus. Derselbe ist einatomig, zweiatomig, dreiatomig und vielleicht mehratomig.

Einatomig in der Gestalt $\left.\begin{matrix}\alpha H\\ \beta H\end{matrix}\right\} O_2$,

zweiatomig in der Gestalt $\left.\begin{matrix}\alpha H_2\\ \beta H_2\end{matrix}\right\} O_4$,

dreiatomig in der Gestalt $\left.\begin{matrix}\alpha H_3\\ \beta H_3\end{matrix}\right\} O_6$.

Die verschiedenen Modificationen, welche diese Typen erleiden können, sind dieselben, welche bereits S. 148 bei dem vorigen Typus dargelegt wurden, sie bedingen die Eintheilung dieses Capitels in die vier folgenden Abschnitte.

I. Säuren und Salze, d. h. Verbindungen, deren Formeln aus den Typen durch Ersetzen der αH durch ein negatives oder sauerstoffhaltiges Radical hervorgehen, während die βH stehen bleiben (Säuren), oder durch positive Wasserstoffvertreter, wie Metalle und Alkoholradicale ersetzt werden (Salze).

II. Anhydride. Verbindungen, deren Formeln aus den vorstehenden Typen durch Ersetzen der α und βH, beider durch negative Radicale und Elemente, sich ableiten lassen.

III. Oxydhydrate, Alkohole. Es sind diejenigen Körper, deren Formeln durch Substitution der βH durch positive Elemente und Radicale entstehen, während die αH stehen bleiben.

IV. Oxyde, Aether. Körper, deren Formeln durch Substitution der α und βH durch positive Elemente und Radicale erhalten werden.

I. ABSCHNITT. SÄUREN UND SALZE.

Alle Säuren dieses Capitels sind oxydirte Körper. Die unorganischen werden durch irgend eine der im ersten Capitel angegebenen Oxydationsmethoden und durch Reduction der höher oxydirten Säuren zu niederen Oxydationstufen erhalten. Von den Metalloiden geben 1) Schwefel, Selen, Tellur; 2) Chlor, Iod, Brom; 3) Phosphor, Arsen, Antimon; 4) Bor, Kiesel, Stickstoff und Kohlenstoff Säuren, wenn diese Körper mit Sauerstoff in Verbindung treten. Ausserdem sind die höchsten Oxyde mehrerer Metalle entschiedene Säuren, so

Titansäure,	Mangansäure,	Goldoxyd,
Tantalsäure,	Uebermangansäure,	Zinnoxyd,
Niobsäure,	Vanadsäure,	Osmiumsäure,
Chromsäure,	Molybdänsäure,	
	Wolframsäure,	

In Nachfolgendem sind unter:

A. die Darstellungsmethoden von Säuren,

B. die Darstellungsmethoden von Salzen,

C. die Scheidungs- und Behandlungsmethoden in der hiermit angegebenen Ordnung aufgeführt.

A. Darstellungsmethoden der Säuren vom Typus $\left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}O_{2n}$.

Der Begriff Säure ist in den verschiedenen Perioden der Chemie nicht immer derselbe gewesen, und daher sind die Gesichtspunkte, von denen die Chemiker verschiedener und sogar gleicher Zeiten bei ihren Unternehmungen, das Gebiet der Chemie zu erweitern, ausgingen, oftmals auf den ersten Blick einander geradezu entgegengesetzt. Hervorragend sind unter den Ansichten über die Constitution der Säuren zwei, die eine von Lavoisier, die andere von Humphry Davy herrührend.

Nach der Lavoisier'schen Theorie ist der Sauerstoff der Säureerzeuger. Nach der Davy'schen ist es der Wasserstoff.

In allen ihren Eigenschaften stehen nun wohl kaum zwei andere Elemente so weit von einander entfernt, wie diese beiden Elemente. So weit ist also der Begriff Säure, dass die Ursache, welche einer Elementengruppe die Eigenschaften einer Säure ertheilt, in das eine wie andere dieser beiden Elemente gelegt werden kann.

Auf der einen Seite liegen die Thatsachen, welche uns zu der Ueberzeugung führen können, die Säure werde durch den Sauerstoff und einige andere gleichfalls negative Elemente erzeugt, so massenhaft vor, dass man sehr leicht sich dahin neigen kann, dieser Ansicht zu folgen.

Auf der anderen Seite genügt in der That ein einziges, von Humphry Davy dieser Ansicht entgegengehaltenes Factum, um alle Stützen derselben schwankend zu machen. Das chlorsaure Kali $KClO_6$ ist ein ganz neutrales Salz, und hinterlässt nach dem Glühen wiederum ein neutrales Salz, das Chlorkalium KCl. Ist nun der Sauerstoff der Säureerzeuger,

warum ist das chlorsaure Kali keine Säure? Es enthält doch 6 Atome Sauerstoff auf die beiden Elemente KCl, die schon an und für sich ein neutrales Salz bilden.

Unter solchen Umständen darf es nicht wundern, wenn jeder Versuch, den Begriff Säure festzustellen, zu einer völligen Befriedigung nicht führt. Bei alledem fordert das Streben nach Ordnung, dass gewisse Gruppen aufgestellt und von einander unterschieden werden, und die Gruppe der Säuren ist für uns eine unentbehrliche.

Wir stellen hier den Begriff Säure weder dem einen noch dem anderen Extrem gemäss, schreiben also weder dem Sauerstoffe allein, noch dem Wasserstoffe allein die Fähigkeit zu, eine Säure zu erzeugen, und nennen: Säuren diejenigen Verbindungen, welche ein sauerstoffhaltiges Radical oder ein stark elektronegatives Element, wie Chlor, Iod, Brom, Fluor, und neben diesen durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten.

Je nachdem neben jenen negativen Elementen oder Radicalen H, H_2, $H_3 \ldots H_n$ in den Säuren durch Metalle vertretbar sind, heissen dieselben ein-, zwei-, drei- mehrbasische Säuren.

Was nun die Methoden zur Darstellung der Säuren anbetrifft, so besitzen wir deren im Verhältnisse zu der Anzahl der bekannten Säuren sehr wenige, wenn wir unter Darstellungsmethoden allgemein auf ganze Reihen von Verbindungen anwendbare Verfahrungsarten verstehen, nach welchen die einzelnen Glieder durch eine und dieselbe Reaction in Säuren umgewandelt werden können.

Eine beträchtliche Anzahl von Säuren ist aus Naturproducten, worin sie enthalten sind, blos gewonnen, eine nicht minder beträchtliche Anzahl wurde unter den Producten von der Natur oder von dem Chemiker willkürlich eingeleiteter Zersetzungen und durch Ausführung ganz specieller und gerade nur auf den vorliegenden Körper anwendbarer Behandlungen erhalten. Somit kennen wir allerdings eine reichliche Anzahl von Fällen, in denen Säuren sich bilden, immerhin aber nur wenige Methoden, um welche allein es sich hier handelt, und welche nun im Nachfolgenden aufgeführt werden sollen.

1) Einatomige (einbasische) vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ abzuleitende Säuren.

Unter den Säuren, welche durch Oxydation der Metalloide entstehen, befindet sich eine Anzahl einatomiger Säuren, deren Darstellung bei Aufzählung derselben mit Nachfolgendem kurz angegeben ist. Die Säuren gehören dem Schwefel, Phosphor, Chlor, Iod, Brom an. Es mag hierbei daran erinnert werden, dass auch beide Säuren, welche der Stickstoff bildet, die salpetrige Säure wie die Salpetersäure, einbasische Säuren sind.

Die dithionige Säure, unterschweflige Säure, (die Formel ihrer Salze ist $\left.\begin{matrix}S_2O\\M\end{matrix}\right\}O_2$) entsteht beim Kochen von schwefligsauren Alka-

lien mit Schwefel, oder wenn man in die Lösung eines Schwefelalkalimetalls schweflige Säure einleitet. Sie existirt nur in ihren Salzen, nicht frei, sondern zerfällt, so wie sie frei gemacht wird, in schweflige Säure und Schwefel.

Die Dithionsäure (Unterschwefelsäure) $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ihr Natronsalz $= \left.\begin{matrix}S_2O_4\\Na\end{matrix}\right\}O_2$ bildet sich beim Zusammenbringen der wässrigen schwefligen Säure mit Braunstein. Man schlägt den Braunstein und die erzeugte Schwefelsäure durch Barytwasser nieder und gewinnt das Barytsalz, aus dessen Lösung man durch Schwefelsäure den Baryt entfernen kann.

Die Trithionsäure $\left.\begin{matrix}S_3O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ihr Kalisalz $= \left.\begin{matrix}S_3O_4\\K\end{matrix}\right\}O_2$. Das Kalisalz entsteht, wenn man eine gesättigte Lösung von schwefligsaurem Kali mit Schwefel mehrere Tage lang erhitzt, wobei die Temperatur nicht den Siedepunkt der Lösung erreichen darf. Aus dem Kalisalze kann man das Kali durch Ueberchlorsäure abscheiden und die Lösung concentriren.

Tetrathionsäure $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ihre Salze $= \left.\begin{matrix}S_4O_4\\M\end{matrix}\right\}O_2$, bildet sich bei Einwirkung des Iods auf Lösungen unterschwefligsaurer Salze und bei der Zersetzung der Pentathionsäure durch sarke Basen.

Die Pentathionsäure $\left.\begin{matrix}S_5O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ihr Kalisalz $= \left.\begin{matrix}S_5O_4\\K\end{matrix}\right\}O_2$, bildet sich beim Zusammenbringen von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure und bei der Einwirkung der wässrigen schwefligen Säure auf Einfach-Chlorschwefel. Sie ist nur in ihren Salzen bekannt.

Die unterchlorige Säure $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ihr Kalisalz $\left.\begin{matrix}Cl\\K\end{matrix}\right\}O_2$, bildet sich wenn man Chlor in die kalten Lösungen von kohlensaurem Natron oder Kali oder drittelphosphorsaurem Natron einleitet. Auch wenn das Chlor in kalte Lösungen von Kali, Natron, Baryt, Kalkmilch eingeleitet wird, wobei die Salze derselben entstehen.

Die chlorige Säure $\left.\begin{matrix}ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ihr Kalisalz $= \left.\begin{matrix}ClO_2\\K\end{matrix}\right\}O_2$, hat man durch Reduction der Chlorsäure erhalten, z. B. indem man 3 Th. arseniger Säure, 4 Th. fein gepulvertes chlorsaures Kali mit Wasser zu einem dünnen Brei anmacht, diesen in eine Flasche von 100 bis 200 Cub. Cent. Inhalt schüttet und diese nun mit einer Mischung von 12 Th. Salpetersäure und 4 Th. Wasser ganz voll füllt. Man erwärmt nun auf etwa 45 bis 50° und leitet das Gas in Wasser. Es bildet sich eine grüne oder bei grösserer Sättigung tiefgoldgelbe Lösung der Säure.

Die Chlorsäure $\left.\begin{matrix}ClO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ihr Kalisalz $\left.\begin{matrix}ClO_4\\K\end{matrix}\right\}O_2$, bildet sich, wenn Chlor auf concentrirte Lösungen starker Basen in der Wärme einwirkt. Das chlorsaure Kali z. B. erhält man, wenn man in die Lösung von 1 Th. Kalihydrat in 3 Th. Wasser Chlor einleitet, und die Flüssigkeit dabei erhitzt. Es bildet sich zuerst unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium,

beim Erhitzen der Lösung (nicht bis zum Sieden) verwandelt sich das unterchlorigsaure Kali in chlorsaures Kali.

Die Ueberchlorsäure $\left.\begin{matrix}ClO_6\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ihr Kalisalz $\left.\begin{matrix}ClO_6\\K\end{matrix}\right\}O_2$, bildet sich, wenn man chlorsaures Kali schmilzt, bis es teigig zu werden anfängt. Lässt man die Salzmasse zu dieser Zeit erkalten, so besteht sie in einem Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali. Man gewinnt hieraus das überchlorsaure Kali durch Umkrystallisiren und zerlegt dieses mittels Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die Iodsäure $\left.\begin{matrix}IO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ entsteht ähnlich wie die Chlorsäure, wenn man Iod mit der wässrigen Lösung von Kali zusammenbringt, indem ein Theil des Iods sich mit dem Kalium zu Iodkalium, ein anderer Theil mit dem dabei frei werdenden Sauerstoffe zu Iodsäure verbindet:

$$6\,KO + 6\,I = 5\,KI + KO, IO_5.$$

Sie entsteht auch bei der Zersetzung des Chloriods durch Wasser:

$$I + 5\,Cl + 5\,HO = 5\,ClH + IO_5.$$

Die Ueberiodsäure $\left.\begin{matrix}IO_6\\H\end{matrix}\right\}O_2$ entsteht, wenn man in die Lösung des iodsauren Natrons bei Gegenwart von überschüssigem Natron Chlor einleitet. Beim Abdampfen dieser Lösung fällt das überiodsaure Natron pulverförmig nieder. Aus der Lösung des Natronsalzes kann man, nachdem dieselbe mit Salpetersäure angesäuert worden ist, durch salpetersaures Silberoxyd, halb-überiodsaures Silberoxyd und durch salpetersaures Bleioxyd überiodsaures Bleioxyd niederschlagen. Das Silbersalz wird in heisser verdünnter Salpetersäure gelöst, worauf beim Eindunsten einfach-überiodsaures Silberoxyd auskrystallisirt. Dieses mit kaltem Wasser übergossen zerfällt in halb-überiodsaures Silberoxyd, das unlöslich ist, und in Ueberiodsäure, die in der Lösung enthalten ist. Das Bleisalz kann durch Schwefelsäure zerlegt werden.

Die Bromsäure $\left.\begin{matrix}BrO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, ihr Natronsalz $\left.\begin{matrix}BrO_4\\Na\end{matrix}\right\}O_2$, entsteht ähnlich wie die Chlorsäure und Iodsäure, wenn man Brom mit wässriger Kali- oder Natronlauge zusammenbringt. Es bilden sich z. B. Bromnatrium und bromsaures Natron. Das Fünffach-Chlorbrom zerlegt sich mit Alkalien in Chlormetall und bromsaures Metalloxyd.

Unterphosphorige Säure $\left.\begin{matrix}P\\H\end{matrix}\right\}O_2$ erhält man durch Zersetzen des Phosphorbariums durch eine äquivalente Menge Schwefelsäure. Das Phosphorbarium bildet sich beim Kochen von Barytwasser mit Phosphor.

Zur Darstellung von einatomigen Säuren zusammengesetzter Radicale haben wir bis jetzt folgende Methoden:

1) Synthese der einatomigen Säuren der Formylreihe. Das Anfangsglied dieser Reihe, die Ameisensäure, wurde von Berthelot im Jahre 1855 (*Compt. rend. T. XLI. p. 942*) aus Kohlenoxydgas und Wasser zusammengesetzt.

Schliesst man in einen Kolben von etwa 1 Liter Inhalt 10 Grm. etwas angefeuchtetes Kalihydrat mit Kohlenoxydgas zusammen ein, und setzt den Kolben circa 3 Tage lang einer Temperatur von 100° aus, so findet man beim Aufbrechen des Kolbens ein vollkommenes Vacuum darin. Das Kohlenoxyd ist mit den Elementen des Wassers zu Ameisensäure zusammengetreten und man findet nach Beendigung der Reaction ameisensaures Kali in dem Kolben.

$$C_2O_2 + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2HO_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{Berthelot 1855.}$$

Die Essigsäure, also das in der Formylsäurereihe der Ameisensäure zunächst folgende Glied, hat Kolbe synthetisch dargestellt. Im Jahre 1842 (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 45. S. 41. 1843*) bearbeitete dieser Chemiker die Chlorkohlenstoffe. Er fand, dass, wenn man Schwefelkohlenstoff mit Chlor zusammen durch ein glühendes Rohr treibt, der Zweifach-Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 entsteht. Der Schwefelkohlenstoff aber wird bekanntlich durch Glühen von Kohle in Schwefeldampf erhalten, somit kann man behaupten, dass man den Weg kennt, um von dem Elemente Kohlenstoff und Chlor zu der Verbindung C_2Cl_4 zu gelangen.

Der Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 zersetzt sich nun, wenn man ihn dampfförmig durch ein glühendes Rohr treibt, in Einfach-Chlorkohlenstoff C_2Cl_2 und Chlor, wie Regnault und auch Kolbe nachgewiesen haben.

Setzt man den Einfach-Chlorkohlenstoff C_2Cl_2 unter einer Wasserschicht mit Chlorgas zusammen dem Sonnenlichte aus, so bildet sich, wie Kolbe weiter fand, Trichloressigsäure:

Einfach-Chlorkohlenstoff. Trichloressigsäure.

$$C_4Cl_4 + 4\,HO + 2\,Cl = \left.\begin{matrix}C_4Cl_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 3\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$$

Die Trichloressigsäure aber kann, wie Melsens lehrte, durch Kaliumamalgam entchlort und in Essigsäure und Chlorkalium umgewandelt werden.

Die Trichloressigsäure setzt sich ferner, wie Kolbe fand, in Essigsäure und Salzsäure um, wenn man durch ihre Lösung in Wasser den Strom einer 2paarigen Bunsen'schen Batterie, deren Elektroden aus amalgamirtem Zinke bestehen, hindurchleitet.

$$\left.\begin{matrix}C_4Cl_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + H_6 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 3\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Man kann folglich das Molecul der Essigsäure aus den Elementen aufbauen.

2) Von gleichem Interesse ist die in Bunsen's Laboratorio von Wanklyn (*Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. CVII. S. 125*) gemachte Entdeckung der Synthese der Propionsäure. Wanklyn fand, dass beim Einleiten von trockner Kohlensäure in die Lösung des Natriumäthyls in Zinkäthyl die Elemente der Kohlensäure und des Aethyls sich zu dem Radicale der Propionsäure vereinigen.

Wanklyn behandelte Zinkäthyl mit Natrium in der Absicht, das Zink dadurch auszufällen und Natriumäthyl zu erzeugen. Dabei schied sich

metallisches Zink aus und es entstand eine krystallinische Masse, die aus Natriumäthyl und Zinkäthyl bestand. Diese löst sich in überschüssigem Zinkäthyl. Leitet man in diese Lösung nun wasserfreie Kohlensäure, so bildet sich sofort propionsaures Natron:

Kohlens.-Anhydrid. Natriumäthyl. Propions. Natron.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\ \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\} = 2.\ \left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{Wanklyn 1858.}$$

Man darf hiernach voraussetzen, dass Natriummethyl und Kohlensäure in ganz derselben Weise essigsaures Natron und die übrigen Natriumradicale $\left.\begin{matrix}C_{2n}H_{2n+1}\\Na\end{matrix}\right\}$ der Reihe nach die übrigen Glieder der Formylsäurereihe liefern werden, und dass dieses Verfahren somit als eine Methode zur Erzeugung von einatomigen Säuren angesehen werden wird.

Die Darstellung der Ameisensäure nach Berthelot ist bis jetzt nur ein specieller Fall, und es sind auf analogem Wege höhere Glieder der Formylsäurereihe noch nicht dargestellt worden, obschon die Möglichkeit, dass dieselben aus Kohlenoxyd und Alkoholen zusammensetzbar sein dürften, nicht ohne weitere vorausgegangene Versuche negirt werden kann. $C_2O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2$ z. B. könnte geben

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2.$$

3) Eine dritte Methode der Synthese einatomiger Säuren der Formylsäurereihe (geschichtlich ist sie die erste) ist von Kolbe und Frankland erfunden. Diese Chemiker stellten (*Philos. Mag. a. Journ. of Sc. 3. Ser. Vol. 31. p. 266. Centralbl. 1847. S. 810*) die Metacetonsäure (Propionsäure) durch Zerlegen des Cyanäthyls mittels Kali dar. Man lässt das Cyanäthyl tropfenweise in siedende Kalilauge fallen, und erhält propionsaures Kali. Diese Methode ist allgemeiner auf Cyanalkoholradicale anwendbar.

Cyanäthyl. Propionsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\NC_2\end{matrix}\right\} + 2.\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + NH_3. \quad \text{Kolbe u. Frankland 1847.}$$

4) Darstellung einatomiger Säuren durch Oxydation der Alkhole und Aldehyde. Die einatomigen Alkohole der Methylreihe geben bei gehörig geleiteter Oxydation, indem 4 At. Sauerstoff auf sie einwirken und 2 davon gebunden werden, die 2 anderen mit H_2 zu Wasser verbunden austreten, Säuren der Formylreihe.

5) Die Aldehyde nehmen bei der Oxydation O_2 auf und verwandeln sich in dieselben Säuren. Die zu dergleichen Oxydationen gebräuchlichen Mittel sind vorzugsweise: 1) Verbreitung der Alkohole über eine grosse Oberfläche (Schnellessigfabrication) bei gehörigem Austausch der Luft und bei geeigneter Temperatur. 2) Die Einwirkung poröser Substanzen, wie Platinmohr, Platinschwamm, Bimstein. 3) Salpetersäure; für die von höheren Atomgewichten auch Chromsäure (zweifachchromsaures Kali mit Schwefelsäure gemengt). (Siehe das erste Capitel Oxydiren.)

6) Darstellung der Säuren aus Aldehyden und den Chloriden von Säureradicalen nach Bertagnini 1856. Mehrere der Säuren, deren Radicale denen der Alkoholradicale der beiden Protylreihen S. 26 (Reihe 1 und 2) entsprechen, spalten sich, wenn sie mit Kalihydrat erhitzt werden, in Essigsäure und eine Säure der Formylsäurereihe. So spaltet sich Angelicasäure in Essigsäure und Propionsäure, die Zimmtsäure in Essigsäure und Benzoesäure. Bertagnini setzte umgekehrt die Zimmtsäure aus dem Radicale der Essigsäure und dem Benzoylwasserstoff zusammen, indem er Bittermandelöl mit Chloracetyl behandelte.

$$\underset{\text{Acetylchlorür.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_{14}H_6O_2} = \underset{\text{Zimmtsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

(*Nuovo Cimento IV. p. 46.*)

2) Zweiatomige (zweibasische) Säuren vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Mehrere Elemente gehen durch Oxydation unmittelbar in zweiatomige Säuren über.

Schwefel, Selen, Tellur bilden alle drei zwei Reihen zweiatomiger Säuren, nämlich die

I.		II.	
Schweflige Säure	$\left.\begin{matrix}S_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,	Schwefelsäure	$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,
Selenige Säure	$\left.\begin{matrix}Se_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,	Selensäure	$\left.\begin{matrix}Se_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,
Tellurige Säure	$\left.\begin{matrix}Te_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.	Tellursäure	$\left.\begin{matrix}Te_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Die Anhydride der drei Säuren der Reihe I. bilden sich direct beim Verbrennen der Elemente und die Säuren auch durch Reduction der unter II. aufgeführten Säuren. Jene Anhydride gehen dann sofort in Säuren über, wenn sie mit Wasser oder wasserhaltigen Basen in Berührung gebracht werden.

Die unter II. aufgezählten entstehen sämmtlich, wenn die Elemente Schwefel, Selen, Tellur bei Gegenwart starker Basen einem Oxydationsprocesse unterworfen werden. So wenn jene Metalloide mit Kali und Salpeter geschmolzen werden; man erhält dann zunächst das Kalisalz derselben. Die Schwefelsäure wird bekanntlich fabrikmässig durch Oxydation der schwefligen Säure mittels Untersalpetersäure erzeugt.

Der Kohlenstoff liefert bei directer Oxydation gleichfalls die zweibasische Kohlensäure, als Anhydrid $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_4$, das mit Wasser oder Oxydhydraten in Kohlensäure sich umsetzt:

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = 2.\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Vorstehende Säuren sind diejenigen zweibasischen Säuren, welche

durch Oxydation von Metalloiden erhalten werden, also die unorganischen zweibasischen Säuren.

Es sind denselben wohl noch einige Metallsäuren, vielleicht Titansäure, Tantalsäure, Niobsäure, Zinnsäure (das Zinnoxydhydrat SnH_2O_4) u. a. zuzuzählen.

Was die Methoden zur Darstellung zweibasischer Säuren zusammengesetzter Radicale (organischer zweibasischer Säuren) anbelangt, so haben wir bis jetzt nur sehr wenige eigentliche Methoden, es sind diese die folgenden:

1) Die Oxydation der zweiatomigen Alkohole in der Art und Weise, dass 8 Atome Sauerstoff auf diese Alkohole reagiren und die Hälfte dieses Sauerstoffs mit 4 At. Wasserstoff des Radicals zu Wasser verbunden aus dem Radicale ausgeschieden werden, während die übrigen O_4 dafür in das Radical eintreten. Auf diesem Wege ist von Wurtz die Oxalsäure, und durch eine ähnliche Oxydation, wobei O_4 reagiren, sind Milchsäure, Butylmilchsäure, überhaupt alle bis jetzt bekannten Glieder der Kohlensäure-Milchsäurereihe dargestellt worden, wie S. 40 angegeben.

2) Abspaltung der zweiatomigen Säuren aus amidartigen Verbindungen durch Behandeln derselben mit salpetriger Säure nach dem Verfahren Piria's. Zu den S. 42 schon aufgeführten Beispielen fügen wir hiermit noch das folgende, weil es zugleich die Synthese einer Säure kennen lehrt. Es ist die Spaltung des Alanins in Stickstoff und Milchsäure. Das Alanin nämlich wurde von Strecker 1850 (*Annal. d. Ch. u. Ph. LXXV. S. 27*) durch Zusammenbringen von Aldehydammoniak mit Blausäure bei Gegenwart von freier Salzsäure dargestellt:

Aldehydammoniak. Blausäure. Salmiak.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}NC_2\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}NH_4\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Behandelt man nun das Alanin mit salpetriger Säure, so entwickelt sich Stickgas und man erhält Milchsäure:

Alanin. Milchsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}O_4 + NO_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + N + HO \text{ (Strecker 1850).}$$

Dass die Milchsäure in dieser Form zweibasisch ist, hat Wurtz später (1858) dargethan.

3) Durch Oxydation zweiatomiger Säuren von höherem Atomgewichte entstehen unter gewissen Umständen zweiatomige Säuren von niederen Atomgewichten. So giebt die Aepfelsäure bei der Oxydation durch zweifachchromsaures Kali Oxalsäure und das nächstfolgende Glied der Oxalsäure-Milchsäurereihe, die Malonsäure (S. 45).

4) Durch Oxydation der nicht flüchtigen indifferenten Körper, wie Zucker, Stärke, Cellulose, Gummi etc., entstehen Zuckersäure, Schleimsäure, Oxalsäure.

5) Durch Oxydation der Fette oder der fetten Säuren mittels Salpetersäure sind fast alle Glieder der Oxalsäure-Bernsteinsäurereihe erhalten worden.

Laurent studirte zuerst die Veränderungen, welche die Fette bei

längerem Kochen mit Salpetersäure erleiden. Er entdeckte unter den dabei entstehenden Producten die Lipinsäure, ferner die Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, welche neben anderen einatomigen Säuren, wie z. B. Oelsäure, entstehen, wenn letztere nicht vollständig oxydirt werden. Bromeis fand später die Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure und Bernsteinsäure. Sacc wies darunter die Korksäure, Pimelinsäure und Oxalsäure nach. Malaguti erhielt beim Kochen von Talg grosse Mengen von Adipinsäure. Smith erhielt dieselbe Säure auch aus Wallrath, Gerhardt aus Wachs.

Die Fettsäure bildet sich bei der Zersetzung der Fette durch Destillation (Thenard, *Annal. de Chim. et de Phys. XXXIX. p. 193*) und zwar, wie Redtenbacher später nachwies, aus dem Olein und der Oelsäure (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 35. S. 188*) Zuletzt ist in Wills Laboratorio von C. Wirz 1857. (s. *Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV. p. 257*) eine ausgedehnte Untersuchung über diesen Gegenstand ausgeführt worden, wobei auch das zwischen der Fettsäure und Korksäure fehlende Glied dieser Reihe entdeckt und mit dem Namen Lepargylsäure belegt wurde. Das zwischen der Oxalsäure und Bernsteinsäure stehende Glied ist die von Dessaignes entdeckte Malonsäure.

Somit ist diese Reihe vom Anfangsgliede an bis zur Fettsäure hinauf vollständig geschlossen.

Oxalsäure	$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,	Pimelinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{10}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,
Malonsäure	$\left.\begin{matrix}C_6H_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,	Korksäure	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{12}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,
Bernsteinsäure	$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,	Lepargylsäure	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{14}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,
Lipinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,	Sebacyl- oder Fettsäure	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$,
Adipinsäure	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_8O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.		

Es mag hierbei noch darauf hingewiesen werden, dass man bis jetzt an der Stelle der Lipinsäure die Pyroweinsäure, welche dieselbe Formel hat, in vorstehender Reihe aufzuführen pflegt, was daher kommt, dass Laurent, der Entdecker der Lipinsäure, dieser letzteren die Formel $C_{10}H_6O_8$ beilegte, der zufolge die Lipinsäure nicht in vorstehende Reihe gehören würde. Erst Wirz hat nachgewiessen, dass die Lipinsäure nicht diese Formel, sondern die Formel $C_{10}H_8O_8$ hat, und dass sie an die Stelle der bisher in jene Reihe aufgenommenen Pyroweinsäure gesetzt werden müsse.

Bei der Behandlung der Fette sowohl als der fetten Säuren mit Salpetersäure müssen diese Körper sehr lange Zeit mit Salpetersäure gekocht werden. Wirz, der die aus dem Cocosfette abgeschiedenen Säuren von den höheren Atomgewichten behandelte, setzte das Kochen derselben mit Salpetersäure ein paar Monate lang fort. Es tritt dann endlich ein Punkt ein, wo die Salpetersäure nicht mehr so stark auf die Fettmasse einwirkt, und nach dem Erkalten scheidet sich dann die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit in eine wäsrige saure Lösung, welche mehrere, 5 oder

6, jener zweibasischen Säuren enthält, und eine meist gelbe, fett- oder ölartige Masse, die in Gemengen der nitrirten einbasischen Fettsäuren von der Formel $C_{2n}H_{2n}O_4$ zu bestehen scheint. Während der Zeit des Kochens der Fette mit der Salpetersäure entweichen mit den salpetrigen Dämpfen flüchtige Fettsäuren der letztgenannten Reihe.

Bei solcher Untersuchung ist zu rathen, dass man grössere Mengen der Fette oder fetten Säuren auf einmal in Arbeit nehme, etwa 4—5 Pfd. Man trifft dabei eine solche Einrichtung, dass man die abdestillirende Salpetersäure wiedergewinnen und auf die Fettmasse immer wieder zurückgiessen kann, indem man an dem Retortenhals ein langes Kühlrohr anbringt und dieses nebst den Recipienten während des Kochens der Flüssigkeit in der Retorte gut kühlt.

Man erhält bei diesem Verfahren stets Gemenge mehrerer Säuren der vorstehenden Reihe und hat es nicht in der Gewalt, vorauszubestimmen, welche derselben vorzugsweise entstehen sollen. Die Trennung hat man bisher fast nur durch fractionirtes Krystallisiren bewerkstelligt.

3) Dreiatomige vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ abstammende Säuren.

Die Metalloide Silicium, Bor, Phosphor, Arsen, Antimon, gehen bei Oxydation direct in die dreiatomigen Anhydride über, welche mit Wasser und Oxydhydraten in Berührung sich sofort in dreibasische Säuren oder Salze derselben umsetzen. Sie bilden die Säuren

Borsäure.	Kieselsäure.	Phosphorsäure.	Phosphorige Säure.	Arsenige Säure.
$\left.\begin{matrix}B\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}Si\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}PO_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}P\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$?	$\left.\begin{matrix}As\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$

Arsensäure.	Antimonsäure.
$\left.\begin{matrix}AsO_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}SbO_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$,

wozu denn auch wohl noch einige Metallsäuren zu zählen sind. Methoden, durch welche dreibasische Säuren zusammengesetzter Radicale (organische) willkürlich hergestellt werden könnten, sind bis jetzt nicht bekannt. Alle dreibasischen organischen Säuren sind Naturproducte oder Zersetzungsproducte von Naturproducten.

B. Methoden zur Darstellung der Salze vom Typus $\left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}O_{2n}$.

Die Salze entstehen aus Säuren durch den Austausch der positiven, in Vorstehendem meist mit βH bezeichneten Wasserstoffatome 1) durch Metalle, 2) durch positive (sauerstofffreie) Radicale. Bezeichnet X, ein einatomimiges, X,, ein zweiatomiges, X,,, ein dreiatomiges Säureradical, so lassen sich die bis jetzt genauer untersuchten Salze auf die drei Typen

Einatomig,	Zweiatomig.	Dreiatomig.
$\left.\begin{matrix}X_,\\\beta H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}X_{,,}\\\beta HH\end{matrix}\right\}O_4$,	$\left.\begin{matrix}X_{,,,}\\\beta HHH\end{matrix}\right\}O_6$

zurückführen. Es ist selbstverständlich, dass die Säuren vom einatomigen Typus nur eine Reihe von Salzen, sogenannte neutrale Salze, bilden können, weil nur ein einziges βH darin noch vertretbar ist.

Die Säuren vom zweiatomigen Typus dagegen haben zwei Reihen von Salzen. Ist $M_{,}$ ein einatomiges und $M_{,,}$ ein zweiatomiges Metall, und $R_{,}$ ein einatomiges, $R_{,,}$ ein zweiatomiges Radical, so haben die Salze der zweiatomigen Säuren speciell folgende Constitutionen:

I. Reihe, saure Salze, $\left.\begin{matrix}X_{,,}\\M_{,}H\end{matrix}\right\}O_4$ $\left.\begin{matrix}X_{,,}\\R_{,}H\end{matrix}\right\}O_4$.

II. Reihe A. neutrale Salze mit einatomigen + Radicalen

$$\left.\begin{matrix}X_{,,}\\M_{,}M_{,}\end{matrix}\right\}O_4 \quad \left.\begin{matrix}X_{,,}\\M_{,}R_{,}\end{matrix}\right\}O_4 \quad \left.\begin{matrix}X_{,,}\\(R_{,})_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

II. Reihe B. neutrale Salze mit zweiatomigen + Radicalen

$$\left.\begin{matrix}X_{,,}\\M_{,,}\end{matrix}\right\}O_4 \quad \left.\begin{matrix}X_{,,}\\R_{,,}\end{matrix}\right\}O_4.$$

Die Säuren vom dreiatomigen Typus haben drei Reihen von Salzen, zwei Reihen saurer und eine Reihe neutraler Salze. Ist $X_{,,,}$ ein dreiatomiges negatives und $R_{,,,}$ ein dreiatomiges positives Radical, und werden die in Vorstehendem gebrauchten Symbole beibehalten, so haben diese Salze speciell folgende Constitutionen:

I. Reihe, zweifach saure Salze, insofern sie noch 2 durch positive Radicale vertretbare H enthalten $\left.\begin{matrix}X_{,,,}\\M_{,}HH\end{matrix}\right\}O_6$ $\left.\begin{matrix}X_{,,,}\\R_{,}HH\end{matrix}\right\}O_6$.

II. Reihe, einfachsaure Salze, insofern nur noch ein durch positive Radicale vertretbares H darin enthalten ist

$$\left.\begin{matrix}X_{,,,}\\M_{,}M_{,}H\end{matrix}\right\}O_6 \quad \left.\begin{matrix}X_{,,,}\\R_{,}R_{,}H\end{matrix}\right\}O_6 \quad \left.\begin{matrix}X_{,,,}\\M_{,}R_{,}H\end{matrix}\right\}O_6 \quad \left.\begin{matrix}X_{,,,}\\M_{,,}H\end{matrix}\right\}O_6 \quad \left.\begin{matrix}X_{,,,}\\R_{,,}H\end{matrix}\right\}O_6.$$

III. Reihe, neutrale Salze, in welchen alle βH durch positive Radicale ersetzt sind

$$\left.\begin{matrix}X_{,,,}\\(M_{,})_3\end{matrix}\right\}O_6 \quad \left.\begin{matrix}X_{,,,}\\(R_{,})_3\end{matrix}\right\}O_6 \quad \left.\begin{matrix}X_{,,,}\\M_{,,}M_{,}\end{matrix}\right\}O_6 \quad \left.\begin{matrix}X_{,,,}\\R_{,,}R_{,}\end{matrix}\right\}O_6 \quad \left.\begin{matrix}X_{,,,}\\M_{,,}R_{,}\end{matrix}\right\}O_6 \quad \left.\begin{matrix}X_{,,,}\\R_{,,}M_{,}\end{matrix}\right\}O_6 \quad \left.\begin{matrix}X_{,,,}\\M_{,,,}\end{matrix}\right\}O_6 \quad \left.\begin{matrix}X_{,,,}\\R_{,,,}\end{matrix}\right\}O_6.$$

Was die Darstellungen der Salze anbetrifft, so sind dieselben für viele Salze aller drei Typen dieselben, namentlich gilt dieses von den neutralen Salzen und es kann daher zu Nichts führen, die Methoden hier der Eintheilung der Salze unterzuordnen, um so mehr, als hier als Darstellungsmethoden von Salzen nur die ganz allgemein anwendbaren Verfahrungsarten angegeben werden können.

I. Methoden zur Darstellung neutraler Metallsalze. Hat man die freie Säure zu bearbeiten, so beruht die Darstellung ihrer neutralen Salze auf der vollkommenen Substitution aller βH durch ein Metall, und der Entfernung der dabei angewandten Ueberschüsse, sei es einerseits ein Ueberschuss an Säure oder andererseits ein Ueberschuss an Base.

a) Die löslichen Basen Kali, Natron, Kalk, Baryt, Strontian kann man mit der Säure ohne Weiteres genau sättigen, und das Salz dann

durch Eindunsten der Lösungen gewinnen. Die Lösungen der Basen Kalk, Baryt, Strontian, kann man häufig im Ueberschusse anwenden, und den Ueberschuss nachher durch Einleiten von Kohlensäure und Eindunsten der Lösung entfernen. Sind die Salze in Alkohol unlöslich, so kann man sie durch Zusatz von Alkohol aus der wässrigen Lösung ausfällen.

b) Kohlensaures Kali und kohlensaures Natron sind in starkem Weingeist unlöslich. Sind die zu erzeugenden Salze in Weingeist löslich, so kann man die Säure mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali oder Natron vollkommen sättigen, wenn die Säure stark genug ist, um die Kohlensäure auszutreiben, und dann durch absoluten Alkohol das erzeugte Salz aus der Masse ausziehen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist reinigen.

c) Am häufigsten verwendet man zur Darstellung der Metallsalze das kohlensaure Metalloxyd oder Metalloxydul an. Die kohlensauren Salze aller der nach der Kaliumgruppe (s. S. 2 und 3) folgenden Metalle sind in Wasser unlöslich. Man kann daher die Säure mit einem Ueberschusse des kohlensauren Salzes vollständig aussättigen und die Lösung des Salzes durch blosses Filtriren vom angewandten Ueberschusse trennen.

d) Die Oxydhydrate aller der nach der Calciumgruppe folgenden Metalle (s. S. 2 und 3) und auch das Talkerdehydrat sind in Wasser fast oder ganz unlöslich, und können mithin ebenso wie die kohlensauren Salze zur Darstellung der neutralen Salze dienen.

e) Bei der Darstellung oder Gewinnung einer Säure erhält man dieselbe weit häufiger schon in Form eines Salzes, als in der Gestalt freier Säure. Die Erzeugung der übrigen Salze ist dann lediglich durch Uebertragung der Säure durch Wechselzersetzung von einer Base auf die andere zu bewerkstelligen, wobei man schliesslich auch eine solche Base wählt, von der die Säure vollständig getrennt werden kann, um dieselbe im freien Zustande zu gewinnen, sei es nur, um diese kennen zu lernen, oder damit noch weiter andere Salze nach den vorstehenden Verfahrungsarten darzustellen. Im Folgenden soll hierzu eine Anleitung in Form von Aufgaben gegeben werden.

1. Aufgabe. Die Säure X ist an ein Alkali gebunden und soll auf eine Base der übrigen Gruppen übertragen oder von den Alkalien getrennt und in freiem Zustande dargestellt werden.

Da die Alkalien die stärksten Basen und ihre Salze mit wenigen Ausnahmen in Wasser löslich sind, so kann man durch Wechselzersetzung mit anderen Salzen nur dann ein neues Salz der Säure X gewinnen, wenn dieses letztere in Wasser unlöslich ist und als Niederschlag niederfällt, oder wenn es sich in seiner Löslichkeit, sei es in Wasser, Weingeist oder Aether, so weit von dem daneben entstehenden Alkalisalze unterscheidet, dass beide Salze durch Krystallisation getrennt werden können. Dabei hat man meist auch noch zu berücksichtigen, dass man beim Zusammenbringen zweier neutraler Salze eines derselben fast immer im Ueberschusse anwenden wird. Die genau zur Umsetzung zweier Salze erforderlichen Mengen kann man allerdings dadurch bestimmen,

dass man den Gehalt an Alkali in dem Salze der Säuren X durch Analyse zuvor ermittelt, und dann die äquivalente Menge des anderen Salzes, mit welchem ersteres sich umsetzen soll, hinzubringt, was aber immer schon umständlich und zeitraubend ist, und wenn man nicht viel Material besitzt, gern umgangen wird. Die Umsetzung der Alkalisalze durch Wechselzersetzung ist deshalb im Allgemeinen nur da anzuempfehlen, wo das neuerzeugte Salz der Säure X sofort sich ausscheidet, wenn ihr Kali- oder Natronsalz mit dem Salze einer anderen Salzbase zusammengebracht wird, und wo man das neuerzeugte Salz durch Krystallisation von dem daneben befindlichen Alkalisalze trennen kann. Wo das nicht der Fall ist, wird es meist gerathen sein, die Säure vom Alkali zu scheiden und die neuen Salze darauf durch Sättigen der freien Säure darzustellen. Zur Abscheidung einer Säure aus den Kali-, Natron-, Ammoniaksalzen dienen folgende Mittel.

a) Man zersetzt das Alkalisalz durch Schwefelsäure, und zieht die freigemachte Säure mittels Alkohol oder Aether aus. Dieses Verfahren ist anwendbar, wenn eben die freie Säure in einem jener Lösungsmittel löslich ist. Das schwefelsaure Kali und schwefelsaure Natron ist schon in wässrigem Alkohol sehr schwer löslich und bleibt deshalb als ungelöster Rückstand dabei zurück.

b) Man zersetzt das Alkalisalz durch Oxalsäure oder Weinsäure. Weinsäure kann man zur Abscheidung der Kali's und Ammoniaks anwenden, Oxalsäure zur Abscheidung aller drei Basen; die oxalsauren Alkalisalze sind namentlich in Alkohol und alkoholhaltigem Wasser sehr unlöslich und es gelingt in vielen Fällen auf diesem Wege namentlich die schwächeren organischen Säuren aus den Alkalisalzen frei zu machen.

Diese beiden Säuren sind indessen doch nur in einer beschränkten Anzahl von Fällen, wo man die gestellte Aufgabe zu lösen hat, anwendbar.

c) Am besten eignet sich zur Abscheidung der Alkalien die Kieselflusssäure und der Kieselfluoralkohol, den man durch Einleiten von Fluorkieselgas in absoluten Alkohol bis zur Sättigung erhält. Diese Flüssigkeit enthält eine reichliche Menge Kieselflusssäure, nebst einem Aether der Kieselsäure, und zersetzt sich mit Wasser in Kieselflusssäure und Kieselsäure, die sich gallertförmig ausscheidet.

Kali- und Natronsalze werden zwar in wässrigen verdünnten Lösungen durch Kieselflusssäure zersetzt, noch besser aber in mit Alkohol versetzten, und aus stark alkoholischen Flüssigkeiten scheidet sich auf Zusatz von Fluorkieselelalkohol auch reichlich Fluorkiesel-Fluorammonium aus. Nach dem Zusatze des Fluorkieselalkohols zur Lösung des Alkalisalzes lässt man die Lösung bei gelinder Wärme eintrocknen und zieht den Rückstand mit einem geeigneten Lösungsmittel, Aether, Alkohol oder Wasser aus. Die hierdurch erhaltenen Lösungen der freien Säuren enthalten meist noch freie Kieselflusssäure und Kieselsäure in Lösung, man trocknet sie von Neuem ein, wobei die Kieselflusssäure theils zersetzt, theils verflüchtigt und die gallertförmige lösliche Kieselsäure in pulverförmige unlösliche Kieselsäure verwandelt wird.

2. Aufgabe. Die Säure sei an Kalk, Baryt, Strontian gebunden und soll von diesen Basen auf andere übertragen, oder davon getrennt und in freiem Zustande gewonnen werden.

Da Kalk und Strontian mit der Oxalsäure, der Baryt und Strontian mit Schwefelsäure in Wasser unlösliche Salze und der Kalk mit Schwefelsäure ein schwerlösliches Salz giebt, so wendet man die Base, auf welche die Säure von jenen Basen übertragen werden soll, als schwefelsaures Salz und oxalsaures Salz an. Es entsteht, war die Säure X an Kalk gebunden, wenn die Lösungen des oxalsauren Metalloxyds hinzugesetzt wird, oxalsaurer Kalk, und die Säure verbindet sich nun mit der Base, die an Oxalsäure gebunden war. Aehnlich verhält es sich bei Anwendung der schwefelsauren Salze, wenn man das Baryt-, Kalk-, Strontiansalz der Säure X damit zusammenbringt.

Die Barytsalze und Strontiansalze eignen sich ferner vorzüglich, um die Säuren in freiem Zustande darzustellen. Hat man z. B. in einem Barytsalze der Säure X den Barytgehalt bestimmt, so ist es offenbar jeder Zeit ausführbar durch Auflösen des Salzes in Wasser und Zufügen einer äquivalenten Menge Schwefelsäure, den Baryt gerade so auszufüllen, dass weder Baryt noch Schwefelsäure, also nur die freie Säure X in Lösung bleibt.

In diesem Umstande und der Erfahrung, dass die Baryt-, Kalk- und Strontiansalze noch überdies oftmals gut krystallisirbare und bestimmte Salze geben, liegt es begründet, dass die Chemiker bei der Untersuchung neuaufgefundener Säuren so häufig die Kalk- und Barytsalze darstellten; da man aus denselben, z. B. aus dem Kalksalze, durch Oxalsäure noch sicherer aus dem Barytsalze durch eine äquivalente Menge Schwefelsäure, die Säure X leicht frei darstellen und nun andere Basen damit sättigen kann, so eignen sich diese Salze überhaupt mit am besten zur Darstellung der übrigen Salze.

3. Aufgabe. Die Säure X ist an ein Metalloxyd der Eisengruppe gebunden und soll aus diesen Verbindungen auf andere Basen übertragen werden.

In solchen Fällen kann man die Wechselzersetzung häufig durch Schwefelbarium bewerkstelligen und das Barytsalz weiter wie oben angegeben umsetzen. Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz erhält man, indem man das gegebene Salz der Säure X mit Schwefelkalium, Schwe-natrium, Schwefelcalcium zerlegt, wobei jene Metalle als Schwefelmetalle abgeschieden werden.

4. Aufgabe. Die Säure X ist an ein Metalloxyd der Molybdän- und Bleigruppe gebunden und es sollen weiter Salze dieser Säuren dargestellt werden. In diesem Falle zerlegt man das Salz durch Schwefelwasserstoff, um die Säure frei zu erhalten, da jene Metalle dabei alle in Schwefelmetall verwandelt werden, und stellt die übrigen Salze darauf durch Sättigen der Basen mit der freien Säure X dar.

Bezüglich der letzten Gruppe von Metallen ist dann noch hervorzuheben, dass die Silbersalze und Bleisalze sich ebensogut wie Kalk-, Baryt- und Strontiansalze durch Wechselzersetzung umsetzen lassen.

Indem man das Silbersalz einer Säure X mit der salzsauren Base B, auf welche die Säure X übertragen werden soll, zusammenbringt, scheidet sich das Silber als Chlorsilber aus, und fast ebenso gut wie lösliche Barytsalze mit schwefelsauren Salzen anderer Basen sich umsetzen, thun dieses auch lösliche Bleisalze. Man kann auch ferner aus dem Silbersalze der Säure X durch eine dem Silbergehalte äquivalente Menge Salzsäure, und aus einem Bleisalze der Säure X durch eine dem Bleigehalte äquivalente Menge Schwefelsäure die Säure X ohne besondere Schwierigkeiten frei machen und dann mit der freien Säure weiter arbeiten.

Bei Untersuchungen von neuentdeckten Säuren sucht man stets die Salze derselben mit den stärksten Basen zu gewinnen, weil diese oftmals allein noch ein zweites oder drittes H in einer zwei- oder dreibasischen Säure vertreten und somit die Frage, ob die Säure ein-, zwei- oder dreibasisch ist, entscheiden. Man stellt deshalb vor Allem das Kali-, Natron-, Ammoniak-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalz dar.

Die Talkerde giebt häufiger Salze von complicirteren Formeln, die sich zur Bestimmung der Natur einer Säure nicht so gut eignen.

Dasselbe gilt von den Basen der 5. Metallgruppe, von welchen überdies viele wegen ihrer Seltenheit wenig zugänglich sind.

Die Metalle der Eisengruppe geben als Oxydule oft recht brauchbare Salze, namentlich das Zink. Die Sesquioxydsalze sind meist schwieriger zu bestimmen. Unter den Metallen der 7. und 8. Gruppe zeichnen sich häufiger Silber, Blei, Cadmium und Kupfer dadurch aus, dass sie gut krystallirbare Salze bilden. Ueberdies stellt man die Salze dieser Metalle schon aus dem Grunde gern dar, weil ihre Basen bei der Analyse genau bestimmt werden können, und weil man aus denselben durch die oben angegebenen Mittel die Säure auch leicht frei gewinnen kann.

II. Methoden zur Darstellung saurer Salze von Metallen. Es liegt häufig in der Natur der Basen begründet, dass sie mit einer zweibasischen Säure nur das saure Salz bilden, wenn die Lösungen beider Salze zusammengebracht werden, und es hat dann nur die Darstellung des neutralen Salzes, nicht die des sauren Salzes Schwierigkeiten. Wo eine Säure mit einer und derselben Base je nach der vorhandenen Menge Säure das neutrale oder saure Salz ohne Weiteres bildet, theilt man, wenn die Säure zweibasisch ist, die Lösung der Säure in zwei Hälften, sättigt die eine Hälfte mit einer Base, stellt also das neutrale Salz her, fügt nun die andere Hälfte der Säure dazu und sucht das Salz durch Eindunsten und Krystallisiren zu gewinnen. Aehnlich verfährt man bei der Darstellung der sauren Salze dreibasischer Säuren: man theilt ihre Lösung zweimal in drei Theile, sättigt einmal das eine Drittel und fügt die anderen zwei Drittel der freien Säure hinzu, um das zweifachsaure Salz zu erhalten, ein andermal sättigt man zwei Drittel der Lösung mit der Base und fügt das eine Drittel ungesättigt dazu, wenn man das einfach saure Salz der dreibasischen Säure gewinnen will.

Viele der verschiedenen neutralen und sauren Salze mehrbasischer Säuren sind indessen bei ganz speciellen Reactionen gewonnen, welche hier übergangen werden müssen.

III. Methoden zur Darstellung der neutralen Salze zusammengesetzter positiver Radicale. Diese Salze führen gewöhnlich die Benennung neutrale zusammengesetzte Aether Ein Theil der neutralen Aether des dreiatomigen Radicals Glyceryl sind die Fette. Zur Erzeugung der neutralen Aether haben wir die folgenden allgemeiner anwendbaren Methoden:

a) Darstellung der zusammengesetzten Aether durch Einwirkung der Anhydride auf Alkohole und Aether. Die Anhydride einbasischer Säuren müssen, wenn sie sich mit einem Alkohol überhaupt umsetzen, neutrale Aether erzeugen, z. B.:

Essigsäureanhydrid. Essigsäureäthyläther.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2.\ \left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 = 2.\ \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Wenn ein einatomiges Anhydrid auf einen einatomigen Aether reagirt, so kann sich nichts Anderes als ein neutraler zusammengesetzter Aether bilden, etwa

Aether. Essigsäureäthyläther.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 = 2.\ \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die Anhydride zweibasischer Säuren erzeugen auf letzterem Wege gleichfalls den neutralen Aether; so erhält man, wenn man zu stark abgekühltem Aethyläther Schwefelsäureanhydrid dampfförmig hinzutreten lässt, den neutralen Aether der Schwefelsäure:

Aethyläther. Schwefelsäure-anhydrid. Neutraler Schwefelsäure-äthyläther.

$$2.\ \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_4 = 2.\ \left.\begin{matrix}S_2O_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Indessen scheint es, dass nur die sehr starken Säuren auf solchem Wege derartige zusammengesetzte Aether bilden. Vielleicht aber geben die Anhydride schwacher Säuren beim Erhitzen mit Aethern in zugeschmolzenen Röhren auf höhere Temperaturen ebenfalls zusammengesetzte Aether der Art. Das Anhydrid der dreibasischen Phosphorsäure liefert, wenn man es mit Alkohol oder Aether zusammenbringt, zuerst den einfach sauren Aether,

die Biäthylphosphorsäure $\left.\begin{matrix}PO_2\\(C_4H_5)_2H\end{matrix}\right\}O_6$, deren Bleisalz $\left.\begin{matrix}PO_2\\(C_4H_5)_2Pb\end{matrix}\right\}O_6$ beim Erhitzen auf 190° in

den neutralen Aether $\left.\begin{matrix}PO_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$

übergeht.

b) Darstellung neutraler zusammengesetzter Aether durch Einwirkung der Säuren auf Alkohole. Wenn Säuren mit Alkoholen sehr lange Zeit in Berührung bleiben, so bilden sich mehr oder weniger bedeutende Mengen zusammengesetzter Aether. Die höheren Fettsäuren von der Formel $C_{2n}H_{2n}O_4$ scheinen die Neigung, mit Alkoholen beim Erwärmen diese zu ätherificiren, in höherem Grade zu besitzen

als viele andere Säuren. Unterstützt man die Reaction durch höhere Temperaturen, so können auf diesem Wege eine grosse Anzahl neutraler (wie auch saurer) zusammengesetzter Aether erhalten werden. Man schmilzt die Säure mit dem zu ätherificirenden Alkohol in ein Glasrohr ein, und setzt dieses nun mehrere Tage lang einer Temperatur von 150 bis 200° aus. Nach Vollendung der Reaction löst man die erzeugte Verbindung in Alkohol oder Aether, digerirt dieselbe, um etwa überschüssige oder unverbunden gebliebene Säure zu binden, mit einer geeigneten Base, z. B. mit Kalkhydrat, dunstet die Aetherlösung ein und wäscht, wenn der Aether sich mit Wasser nicht zersetzt, mit Wasser.

Die einatomigen (einsäurigen) Alkohole können, wenn sie auf diese Weise behandelt werden, mit einatomigen (einbasischen) Säuren nichts Anderes als neutrale zusammengesetzte Aether geben. Saure Aether können nur von Alkoholen mit zweibasischen und dreibasischen Säuren gebildet werden. Erhitzt man z. B. Stearinsäure mit Holzgeist oder Alkohol auf diese Weise bis auf circa 200°, so erhält man

Stearinsäure. — Methylstearinsäureäther.

$$\left.\begin{matrix}C_{36}H_{35}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{36}H_{35}O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

Stearinsäure. — Aethylstearinsäureäther.

$$\left.\begin{matrix}C_{36}H_{35}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{36}H_{35}O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Auf gleiche Weise entstehen hierbei, wenn man andere Säuren und andere Alkohole anwendet, andere Aether, indem zwei Aeq. Wasser frei werden und die Residua von Säure und Alkohol in einen Typus zusammentreten.

Die zweiatomigen Alkohole sind bis jetzt in ihrem Verhalten zu Säuren wenig untersucht, der Darstellung dieser Alkohole ging aber die ihrer zusammengesetzten Aether nach einem weiter unten angegebenen, anderen Verfahren voraus.

Der dreiatomige Alkohol, das Glycerin, giebt, wenn er mit einatomigen Säuren in Glasröhren eingeschmolzen und einer höheren Temperatur ausgesetzt wird, drei Reihen neutraler (oder basischer) Aether, die sich als Glycerin ansehen lassen, in welchem ein oder zwei oder alle drei vertretbaren neben dem Radicale Glycerin stehenden Wasserstoffatome durch ein Säureradical ersetzt worden sind. Man kann die beiden ersteren Reihen dieser Aether den sogenannten basischen Salzen an die Seite stellen. Es hängt von den mit einander in Berührung gebrachten Mengen der Säuren und des Glycerins ab, welcher der drei zusammengesetzten Aether erzeugt wird. Alle diese vom Glycerin abstammenden zusammengesetzten Aether nennt man Glyceride.

Die Glyceride (Fette).

Die natürlichen Fette sind zuerst von Chevreul genauer untersucht worden, der bereits 1823 (*Recherches chim. sur les corps gras. Paris*

1823) die Ansicht aussprach, dass die Fette ätherartige Verbindungen des Glycerins seien. Diese Ansicht ist durch eine Reihe von Berthelot in neuerer Zeit ausgeführter Untersuchungen vollkommen bestätigt worden, welche 1853 begann. Berthelot setzte eine grössere Anzahl von Fetten aus dem Glycerin und den fetten Säuren künstlich zusammen, so dass über die Natur dieser Körper kein Zweifel mehr vorhanden ist.

Es muss dabei übrigens bemerkt werden, dass ein erster Versuch der Art schon früher von Pelouze ausgeführt worden war. Pelouze hatte schon 1836 die Glycerinschwefelsäure und 1845 die Glycerinphosphorsäure dargestellt und untersucht, und es gelang ihm auch (*Annal. de Chim. et de Phys. T. 10. p. 451*) aus Buttersäure und Glycerin das Butterfett, Butyrin, künstlich wieder herzustellen.

Berthelot nun endlich zeigte 1853, dass die Glycerinäther, die natürlichen Fette sowohl als auch eine nicht unbedeutende Anzahl von ihm künstlich dargestellter Glyceride zusammengenommen drei Klassen von Aethern bilden, nämlich folgende:

1) Glyceride, deren Zusammensetzung sich ausdrücken lässt durch Glycerin $C_6H_8O_6$ + 1 Aeq. Säure — 2 Aeq. Wasser.

2) Glyceride, welche die Elemente von 1 Aeq. Glycerin + 2 Aeq. Säure — 4 Aeq. Wasser enthalten.

3) Glyceride, welche die Elemente von 1 Aeq. Glycerin + 3 Aeq. Säure — 6 Aeq. Wasser enthalten. (Hierher gehören die natürlichen Fette.)

Diese drei Reihen Aether entstehen durch successive Vertretung der αH_3 durch Säureradicale, neben dem positiven Radicale C_6H_5 im Glycerin $\left.\begin{matrix}\alpha HHH \\ C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6$.

Die erste Klasse dieser Glyceride erhält man, wenn man Glycerin nebst der zu ätherificirenden Säure in Glasröhren einschmilzt und auf 100° erhitzt. (Berthelot 1853, *Compt. rend. T. XXXVII. p. 398. Centralbl. 1853. S. 721.*)

Ausserdem können diese Aether auch noch auf den anderen weiter unten angegebenen Wegen erhalten werden.

Nach Vollendung der Einwirkung befreit man das erzeugte Fett von dem noch vorhandenen Ueberschusse eines der Componenten, sei es einerseits Glycerin, andererseits die angewandte Säure. Da das erzeugte Fett meist in Wasser und verdünnten kalten Lösungen von Alkalien unlöslich ist, so entzieht man den Ueberschuss von Säure leicht auf diesem Wege, ebenso überschüssiges Glycerin durch Wasser. (Die Chlorhydrine und das Acetin lösen sich in Wasser.) Endlich löst man das Fett in Aether und entfernt den Aether durch Verdunsten. Flüchtige Säuren können natürlicher Weise auch durch Abdestilliren entfernt werden. Auf solche Weise wurden von Berthelot dargestellt:

Das Acetin, Essigäther des Glycerins } $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2, H, H \\ C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6 = C_6H_8O_6 + C_4H_4O_4 - 2HO$.

Das Butyrin, Buttersäureäther des Glycerins $\left.\begin{matrix} C_8H_7O_2,HH \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6 = C_6H_8O_6 + C_8H_8O_4 - 2\,HO.$

Das Valerin, Valeriansäureäther des Glycerins $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2,HH \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6 = C_6H_8O_6 + C_{10}H_{10}O_4 - 2\,HO.$

Das Chlorhydrin, Salzsäureäther des Glycerins $\left.\begin{matrix} Cl,HH \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_4 = C_6H_8O_6 + HCl - 2\,HO.$

Das Monolein, Oleinsäureäther des Glycerins $\left.\begin{matrix} C_{36}H_{33}O_2,HH \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6 = C_6H_8O_6 + C_{36}H_{34}O_4 - 2\,HO.$

Das Benzoicin, Benzoesäureäther des Glycerins $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2,HH \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6 = C_6H_8O_6 + C_{14}H_6O_4 - 2\,HO.$

Die der zweiten Klasse jener Glyceride angehörigen Verbindungen werden, was die mechanische Behandlung anbetrifft, ganz so wie die Aether der ersten Klasse dargestellt, indem man höhere Temperaturen, und die der Zusammensetzung entsprechenden grösseren Mengen Säure anwendet. Man erhitzt auf 200 bis 280°, je nach der grösseren oder geringeren Flüchtigkeit der Säure. Die Reindarstellung geschieht wie bei vorigen. Berthelot erhielt auf solchen Wegen:

Das Diacetin $\left.\begin{matrix} (C_4H_3O_2)_2,H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6 = C_6H_8O_6 + 2\,C_4H_4O_4 - 4\,HO.$

Das Dibutyrin $\left.\begin{matrix} (C_8H_7O_2)_2,H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6 = C_6H_8O_6 + 2\,C_8H_8O_4 - 4\,HO.$

Divalerin $\left.\begin{matrix} (C_{10}H_9O_2)_2,H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6 = C_6H_8O_6 + 2\,C_{10}H_{10}O_4 - 4\,HO.$

Diolein $\left.\begin{matrix} (C_{36}H_{33}O_2)_2H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6 = C_6H_8O_6 + 2\,C_{36}H_{34}O_4 - 4\,HO.$

Dichlorhydrin $\left.\begin{matrix} ClCl,H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_2 = C_6H_8O_6 + 2\,HCl - 4\,HO.$

Die der dritten Klasse der Glyceride angehörigen Verbindungen bilden sich beim Erhitzen der vorigen Aether, mit überschüssiger Säure in verschlossenen Röhren. Die Temperaturen werden dabei hoch genommen, 150—200° und darüber. Auf diesem Wege stellte Berthelot dergleichen Fette sowohl aus Säuren der Formylsäurereihe, als aus Säuren der Akrylsäurereihe dar, so die folgenden:

Das Triacetin $\left.\begin{matrix} (C_4H_3O_2)_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6 = \underset{\text{Glycerin.}}{C_6H_8O_6} + \underset{\text{Essigsäure.}}{3\,C_4H_4O_4} - 6\,HO.$

Das Tributyrin $\left.\begin{matrix} (C_8H_7O_2)_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6 = C_6H_8O_6 + \underset{\text{Buttersäure.}}{3\,C_8H_8O_4} - 6\,HO.$

Das Trivalerin $\left.\begin{matrix} (C_{10}H_9O_2)_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6 = C_6H_8O_6 + \underset{\text{Valeriansäure.}}{3\,C_{10}H_{10}O_4} - 6\,HO.$

Palmitinsäure.

Das Tripalmitin (Palmin) $\left.\begin{matrix}(C_{32}H_{31}O_2)_3\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6 = C_6H_8O_6 + 3\,C_{32}H_{32}O_4 - 6\,HO.$

Stearinsäure.

Das Tristearin (Stearin) $\left.\begin{matrix}(C_{36}H_{35}O_2)_3\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6 = C_6H_8O_6 + 3\,C_{36}H_{36}O_4 - 6\,HO.$

und andere mehr.

Ebenso liefert die Oelsäure, die zur Akrylsäurereihe gehört, das

Glycerin. Oelsäure.

Triolein (Olein) $\left.\begin{matrix}(C_{36}H_{33}O_2)_3\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6 = C_6H_8O_6 + 3.\ C_{36}H_{34}O_4 - 6\,HO.$

Das Stearin, Palmitin und Olein, welche drei Körper den grösseren Theil der thierischen sowohl als vegetabilischen Fette ausmachen, sind die in Vorstehendem als Tristearin, Tripalmitin und Triolein bezeichneten Glyceride.

Die dem Glycerin verwandten Alkohole, nämlich 1) der Mannit und 2) die eigentlichen Zuckerarten, wie Traubenzucker, Rohrzucker, scheinen nicht leicht neutrale Aether zu bilden, bis jetzt hat man nur die sauren Aether derselben und vom Mannit auch die basischen erhalten. S. w. u.

c) Darstellung neutraler zusammengesetzter Aether aus Alkoholen und Säuren unter dem Einflusse freier Säuren. Dieses Verfahren und die folgenden sind die allgemeinsten und bis jetzt erfolgreichsten gewesen, die Mehrzahl der bekannten Aether ist nach diesen Methoden dargestellt worden.

Eine Säure, welche mit einem Alkohol einen zusammengesetzten Aether bildet, liefert diese Verbindung häufig leichter, wenn sie selbst im Ueberschusse vorhanden ist. Ganz besonders aber haben Salzsäure, schweflige Säure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, das Vermögen, die Aetherification einer neben ihnen befindlichen Säure mit einem Alkohol zu bewirken.

Bei Anwendung der Salzsäure und der schwefligen Säure löst man die von Wasser so weit als möglich befreite Säure in dem wasserfreien Alkohol, der ätherificirt werden soll, und leitet in diese Lösung Salzsäuregas oder schwefligsaures Gas. Der Aether bildet sich hierbei meist sofort. Man destillirt dann die Flüssigkeit und sucht den Alkohol und die angewandte Säure durch fractionirtes Destilliren einigermaassen von einander zu trennen, wobei es meist nur darauf ankommt, den grossen Ueberschuss von Alkohol vom Aether zu entfernen. Die meisten neutralen Aether sind in Wasser unlöslich, in Alkohol aber löslich, hat man daher den Theil Alkohol, der bei der Arbeit nicht ätherificirt wurde, durch fractionirtes Destilliren vom Aether zum grösseren Theile getrennt und letzteren concentrirt, so lässt sich der Aether mit Wasser vom Reste des Alkohols und der anhängenden Salzsäure oder schwefligen Säure befreien, wozu man häufig auch eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron anwenden kann. Man wäscht den Aether zuerst mit der letzteren Lösung, dann mit Wasser, trocknet ihn endlich mittels Chlorcalcium und

rectificirt ihn. Auf diesem Wege bilden einbasische Säuren neutrale Aether, zwei- und dreibasische Säuren neutrale oder saure Aether.

Benzoesäure. Alkohol. Benzoesäure-äthyläther.

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Ebenso erhält man alle die Aether der übrigen einbasischen Säuren, z. B. die der Formylsäurereihe, Akrylsäurereihe etc. und die von zweibasischen Säuren. Z. B. von der

Bernsteinsäure. Bernsteinsäure-äthyläther.

$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Ebenso endlich entstehen auch die neutralen Aether von dreibasischen Säuren:

Citronensäure. Citronensäure-äthyläther.

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\H_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3.\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2,$$

so dass man nur für Benzoyl ein anderes einatomiges Säureradical $X_,$ für Succinyl ein anderes zweiatomiges Radical $X_{,,}$ und für Citryl ein anderes dreiatomiges Radical $X_{,,,}$ in vorstehende Gleichung einzusetzen braucht, um das entsprechende Schema für die Bildung anderer neutraler Aether zu erhalten.

Hat man bei der Bildung eines Aethers nicht Salzsäure und schweflige Säure, sondern Schwefelsäure oder Phosphorsäure angewandt, so bleiben diese Säuren nachher bei der Destillation in der Retorte zurück, während der Aether überdestillirt.

d) Darstellung neutraler Aether durch Destillation eines Salzes mit einem Alkohol und einer starken freien Säure. Destillirt man z. B. essigsaures Kali in weingeistiger Lösung mit Schwefelsäure, so erhält man schwefelsaures Kali, welches in der Retorte zurückbleibt, und Essigsäure-Aethyläther

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 =$$

Essigsäureäthyläther.

$$= \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\KH\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

e) Darstellung der neutralen Aether durch Destillation der sauren Aether zweibasischer oder dreibasischer Säuren mit Salzen anderer Säuren. Destillirt man z. B. Schwefelweinsäure, Oxalweinsäure, Phosphorweinsäure mit einem neutralen Salze, so erhält man den entsprechenden neutralen Aethyläther. Ebenso liefert Methylschwefelsäure, Amylschwefelsäure die entsprechenden neutralen Methyl- und Amyläther. Beispiele:

Methylschwefelsaures Kali. Cyansaures Kali.

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_2H_3,K\end{matrix}\right\}O_4 + \left(\left.\begin{matrix}NC_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}NC_2O_2\\K\end{matrix}\right\}\right) =$$

Cyansäuremethyläther.

$$= \left.\begin{matrix}NC_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2, \text{ oder } \left.\begin{matrix}NC_2O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\K_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Aethylschwefelsaures Kali. Schwefelcyankalium.

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_4H_5,K\end{matrix}\right\}O_4 + \left(\left.\begin{matrix}NC_2\\K\end{matrix}\right\}S_2, \text{ oder } \left.\begin{matrix}NC_2S_2\\K\end{matrix}\right\}\right) =$$

Schwefelcyanäthyl.

$$= \left.\begin{matrix}NC_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}NC_2S_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\K_2\end{matrix}\right\}O_4.$$

Schwefelweinsaures Kali. Ueberchlorsaures Kali. Ueberchlorsäureäthyläther.

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_4H_5,K\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}ClO_6\\K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}ClO_6\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\KK\end{matrix}\right\}O_4.$$

f) Aetherbildung durch Behandeln der Alkohole mit den Chloriden, Iodiden und Bromiden zusammengesetzter Säureradicale. v. Liebig und Wöhler fanden bereits im Jahre 1833 (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III. S. 249,* auch *Poggend. Annal. Bd. XXVI. S. 325*), dass das Chlorbenzoyl, sowie man es mit Alkohol zusammenbringt, Benzoesäureäthyläther bildet, den sie durch Zusatz von Wasser aus der alkoholischen Flüssigkeit abschieden und analysirten.

Benzoesäureäthyläther.

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Nach demselben Schema, indem man für das Benzoyl $C_{14}H_5O_2$ andere einatomige Säureradicale X, und für Aethyl andere einatomige Alkoholradicale R, einfügt, bilden sich andere Aether der Art.

Auch die mehratomigen Chloride und Bromide von Säureradicalen liefern, wenn sie auf Alkohole einwirken, auf diesem Wege den neutralen Aether.

Das Chlorsilicium $SiCl_3$ mit absolutem Alkohol zusammengebracht, liefert

Kieselsäureäther $\left.\begin{matrix}Si\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$. Ebelmen 1844.

(*Annales de Chim. et de phys. 3. Sér. T. XVI. p. 144.*)

Das Chlorbor $\left.\begin{matrix}Bo\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ mit Alkohol zusammengebracht, liefert

Borsäureäthyläther $\left.\begin{matrix}Bo\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$. (Ebelmen u. Bouquet 1846.)

(*Annales de Chim. et de Phys. 3. Ser. T. XVII. p. 55.*)

Das Phosphorchlorür $\left.\begin{matrix}P\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ erzeugt, wenn man es tropfenweise in absoluten Alkohol fallen lässt,

Phosphorigsäureäthyläther $\left.\begin{matrix}P\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$. (Williamson u. Railton 1854.) (*London R. Soc. proceed. VII. p. 131. Chem. gaz. 1854. p. 334.)*

Phosphorsuperchlorid, wenn es auf Phenylalkohol einwirkt, erzeugt neben Phenylchlorür auch Phosphorsäurephenyläther:

$$\left.\begin{matrix}PCl_2\\Cl_3\end{matrix}\right\} + 3.\ \underset{\text{Phenylalkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Phosphorsäurephenyläther.}}{\left.\begin{matrix}PO_2\\(C_{12}H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6} + 5.\ \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

g) Darstellung neutraler Aether durch Einwirkung der Chloride, Iodide, Bromide von Säureradicalen auf die metallhaltigen Aether. Der metallhaltige Aether $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2$, oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2$, das sogenannte Natrium- und Kaliumalkoholat zersetzen sich mit den Chloriden von Säureradicalen und bilden Aether und Chlormetall. Ist $X_,$ ein einatomiges Säureradical, so ist das Schema der Bildung

$$\left.\begin{matrix}X_,\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{der zusammengesetzte Aethyläther.}}{\left.\begin{matrix}X_,\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2} + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Ist $X_{,,}$ ein zweibasisches Säureradical, so ist das Schema der Bildung:

$$\left.\begin{matrix}X_{,,}\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 2.\ \left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{der zusammengesetzte Aethyläther.}}{\left.\begin{matrix}X_{,,}\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4} + 2.\ \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Als Beispiel eines Chlorids eines dreiatomigen Säureradicals diene das Phosphorchlorür PCl_3. Dieses mit Natriumalkoholat zusammengebracht, liefert

$$\left.\begin{matrix}P\\Cl_3\end{matrix}\right\} + 3.\ \left.\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Phosphorigsäureäther.}}{\left.\begin{matrix}P\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6} + 3.\ \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$ (Williamson und Railton 1854.)

h) Aetherbildung durch Behandeln von Salzen mit den Chloriden, Iodiden, Bromiden zusammengesetzter Alkoholradicale. Auf diesem Wege stellten Zinin 1855 und bald darauf 1856 Hofmann und Cahours die ersten Aether der Radicale der Protylreihe dar. Zinin behandelte essigsaures Silberoxyd, benzoesaures Silberoxyd, Schwefelcyankalium mit Iodpropylen (Iodallyl) C_6H_5I.

α) Aether mit einatomigen Alkoholradicalen.

Essigsaures Silberoxyd mit Iodpropylen (Iodallyl) C_6H_5I behandelt liefert

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\I\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Essigsäureallyläther.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_2} + \left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}$$ (Zinin, *Bullet. d. St. Pétersb. XIII. p. 360. Centralbl. 1855. S. 353.*)

Benzoesaures Silberoxyd mit Iodpropylen behandelt liefert

Benzoesäureallyläther.

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}$$

(Zinin 1855. *Bullet. d. St. Pétersb. T. XIII. p. 360.* Ebenso nach Berthelot und De Luca, *Compt. rend. T. XLII. p. 233. Centralbl. 1856. S. 193.*)

Schwefelcyankalium und Iodpropylen liefern Senföl:

Senföl.

$$\left.\begin{matrix}NC_2\\K\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\I\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2N\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}I\\K\end{matrix}\right\}$$

(Zinin, *Bullet. d. St. Pétersb. T. XIII. p. 288. Centralbl. 1855. S. 399.*)

(Wahrscheinlicher ist es, dass das Schwefelcyankalium und das Senföl dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ angehört $\left.\begin{matrix}NC_2S_2\\K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}I\\C_6H_5\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}NC_2S_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}I\\K\end{matrix}\right\}$.)

Hofmann und Cahours behandelten gleichfalls Silbersalze mit Iodpropylen und stellten den Oxalsäureäther des Akrylalkohols (Allylalkohols) dar:

Oxalsäureallyläther.

$$2.\left.\begin{matrix}C_6H_5\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4O_4\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}$$

(Hofmann u. Cahours, *Compt. rend. T. XLII. p. 217.*)

aus welchem Aether diese Chemiker den Allylalkohol, auch Akrylalkohol genannt, weil er zur Akrylsäure in demselben Verhältnisse steht, wie der Weingeist zur Essigsäure (s. Alkohole), herstellten.

β) Aether mit zweiatomigen Alkoholradicalen.

Man bringt die Bromverbindungen der zweiatomigen Kohlenwasserstoffe der Methylenreihe, welche beim Zusammenbringen von Bromdampf mit jenen Kohlenwasserstoffen entstehen, mit Silbersalzen zusammen. Mittels essigsauren Silbers und der Bromverbindungen des Aethylens C_4H_4, Propylens C_6H_6, Butylens C_8H_8, Amylens $C_{10}H_{10}$, nämlich der Bromide: $C_4H_4Br_2$, $C_6H_6Br_2$, $C_8H_8Br_2$, $C_{10}H_{10}Br_2$, erhielt Wurtz nach folgendem Beispiele:

Glycolacetin
Essigäther des Glycols.

$$C_4H_4Br_2 + 2.\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_2\\C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}$$

Wurtz 1856.

Ebenso den Essigäther oder

das Acetin der Propylglycols $\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_2\\(C_6H_6)\end{matrix}\right\}O_4$

das Acetin des Butylglycols $\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_2\\C_8H_8\end{matrix}\right\}O_4$

das Acetin des Amylglycols $\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_2\\C_{10}H_{10}\end{matrix}\right\}O_4$.

Alle diese Glycoläther sind von Wurtz dargestellt, den ersten derselben entdeckte er 1856, die anderen stellte er 1857 und 1858 dar, um daraus die zweiatomigen Alkohole Glycol, Propylglycol, Butylglycol herzustellen. (S. Alkohole.) (*Compt. rend. T. XLIII. p. 199. Centralbl. 1856. S. 712. Compt. rend. T. XLV. p. 306. Centralbl. 1857. p. 782. Compt. rend. T. XLVI. p. 244. Centralbl. 1858. S. 380.*)

γ) Aether mit dreiatomigen Alkoholradicalen.

Lässt man Tribrompropylen C_6H_5, Br_3, eine Verbindung, welche durch Bromiren des Iodpropylens C_6H_5I erhalten wurde, auf essigsaures Silberoxyd einwirken, so erhält man, wie Wurtz 1857 lehrte, den neutralen Essigsäureäther des Glycerins, aus dem er das Glycerin darstellte (s. Alkohole). Man schliesst nach Wurtz 205 Grm. essigsaures Silberoxyd mit 125 Grm. jenes Tribromids, das man in 5—6 Th. Eisessig gelöst hat, in Glasröhren ein, und setzt diese etwa 8 Tage lang einer Temperatur von 120—125⁰ aus. Man erhält dann

$$\left.\begin{matrix}Br_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\} + 3.\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Essigsäureglycerinäther.}}{\left.\begin{matrix}(C_4H_5O_2)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6} + 3.\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}$$ (Wurtz, *Compt. rend. T. XLIV. p. 479.*)

k) Die neutralen Aether der Kohlensäure und schwefligen Säure sind nicht auf so einfachen Wegen erhalten worden.

Der neutrale Kohlensäureäthyläther $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ wurde 1846 von Etling durch Erhitzen des Oxalsäureäthers mit Kalium oder Natrium auf 130⁰ dargestellt. Man fügt kleine Stücken dieser Metalle so lange dazu, als Kohlenoxydgas entwickelt wird, mischt den Rückstand mit Wasser, wobei der Aether an der Oberfläche sich ansammelt.

Der neutrale Kohlensäureamyläther $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_{10}H_{11})_2\end{matrix}\right\}O_4$ wurde 1849 von Medlock bei der Destillation des aus Phosgengas und Fuselöl dargestellten Chlorameisensäureamyläthers $C_{12}H_{11}ClO_4$ entdeckt.

$$2.\ C_{12}H_{11}ClO_4 + H_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_{10}H_{11})_2\end{matrix}\right\}O_4 + C_2O_4 + H_2Cl_2.$$

Der neutrale Schwefligsäureäthyläther $\left.\begin{matrix}S_2O_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$ entsteht (nach Ebelmen und Bouquet 1845) bei der Einwirkung des Chlorschwefels auf Alkohol.

IV. Methoden zur Darstellung der sauren Salze zusammengsetzter positiver Radicale. Hierbei kann es sich, was die Säuren anbetrifft, nur um zwei- oder mehrbasische Säuren handeln. Die unorganischen zweibasischen Säuren, wie Schwefelsäure, schweflige Säure und Kohlensäure, haben, wie die organischen, ausser ihren neutralen Salzen eine zweite Reihe gutcharakterisirter saurer Salze, und

unter den zweibasischen unorganischen Säuren zeichnet sich die Schwefelsäure dadurch aus, dass sie ihre sauren Aether leicht bildet.

Darstellung saurer Aether durch Einwirkung der zwei- und dreibasischen Säuren auf Alkohole. Die meisten sauren Aether bilden sich ohne Weiteres beim Zusammenbringen der Säure mit dem Alkohol. So giebt die Schwefelsäure, wenn man sie mit den einatomigen Alkoholen mischt, und die Mischung nöthigenfalls einige Zeit in gelinder Wärme stehen lässt,

die Methylschwefelsäure $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_2H_3,H\end{matrix}\right\}O_4$ Amylschwefelsäure $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_{10}H_{11},H\end{matrix}\right\}O_4$

Aethylschwefelsäure \} Schwefelweinsäure \} $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_4H_5,H\end{matrix}\right\}O_4$ Phenylschwefelsäure $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_{12}H_5.H\end{matrix}\right\}O_4$

Butylschwefelsäure $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_8H_9,H\end{matrix}\right\}O_4$.

Auch mit den mehratomigen Alkoholen, dem Glycerin, Mannit und den Zuckerarten geht die Schwefelsäure solche Verbindungen ein.

Während aber bei der Vereinigung von ein- und mehratomigen Säuren mit einatomigen Alkoholen stets Wasser frei austritt, wenn der neutrale oder saure Aether erzeugt wird, wirken mehratomige Säuren auf mehratomige Alkohole der Art ein, dass nach der Aetherbildung jene Wasseratome alle oder theilweise gebunden bleiben.

Die Glycerinschwefelsäure hat nämlich die Zusammensetzung $C_6H_8O_6,S_2O_6$, ihr Kalksalz ist $C_6H_7CaO_6 + S_2O_6$ (Pelouze).

Die Mannitschwefelsäure hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{12},S_6O_{18}$, ihr Barytsalz ist $C_{12}H_{11}Ba_3O_{12} + S_6O_{18}$ (Knop und Schnedermann). Es mag hierbei erwähnt werden, dass der Nitromannit nach Strecker die Zusammensetzung $C_{12}H_8(NO_4)_6O_{12}$ hat, der Nitromannit wäre darnach der neutrale Salpetersäureäther der einatomigen Salpetersäure mit dem Mannit. Vom Glycerin sind nun eine hinreichende Anzahl Verbindungen bekannt, um mit Sicherheit behaupten zu können, dass es der dreiatomige Alkohol des Radicals Glyceryl C_6H_5 ist. Nimmt man an, Mannit sei der dem Glycerin entsprechende sechsatomige Alkohol und habe das sechsatomige Radical Mannityl $= C_{12}H_8$, so lassen sich die vorstehenden Verbindungen folgendermaassen formuliren:

Glycerinschwefelsäure.	Mannitschwefelsäure.	Mannitschwefelsaurer Baryt.
$\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}S_2O_4,H\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}H_3O_3\\H_3O_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(S_2O_4)_3\\C_{12}H_8\end{matrix}\right\}O_{12}$	$\left.\begin{matrix}Ba_3O_3\\H_3O_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}(S_2O_4)_3\\C_{12}H_8\end{matrix}\right\}O_{12}$.

Ganz ähnlich liefern die Zuckerarten (und überhaupt die eigentlichen Kohlenhydrate), welche in ihrer Zusammensetzung zum Mannit, Glycerin und Holzgeist sich verhalten, wie die flüchtigen Aldehyde zu den flüchtigen Alkoholen der Methylreihe, derartige saure Aether. Ebenso wie der Mannit $C_{12}H_{14}O_{12}$ eine Mannitschwefelsäure bildet, liefert auch der Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ eine Zuckerschwefelsäure. Diese Verbindungen sind sämmtlich nicht krystallisirbar, ebensowenig sind es ihre Salze, welche meist zu gummiartigen Materien eintrocknen und daher schwierig zu untersuchen sind.

Die sauren Aether der Schwefelsäure mit einatomigen Alkoholradicalen dagegen geben gut krystallisirbare Salze.

Bei der Darstellung dieser Verbindungen lässt man conc. Schwefelsäure bei gelinder Wärme auf den Alkohol, der ätherificirt werden soll, einwirken, verdünnt dann vorsichtig mit Wasser, indem man die Säure in Wasser giesst, in welchem man kohlensauren Baryt oder kohlensaures Bleioxyd aufgeschlämmt hat, um die Säure zu sättigen, und digerirt eine Zeit lang mit dem überschüssig hinzugesetzten kohlensauren Baryt oder kohlensauren Bleioxyde. Bearbeitet man die einatomigen Alkohole, so kann dieses Digeriren in offenen Gefässen geschehen, bearbeitet man jene mehratomigen nicht flüchtigen Alkohole, so muss man die Luft abschliessen, weil die Barytsalze sowohl wie die Bleisalze, welche man darstellen will, schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden.

Durch das kohlensaure Bleioxyd oder den kohlensauren Baryt entfernt man die neben dem erzeugten sauren Aether noch überschüssig gebliebene Schwefelsäure, die in Form von schwefelsaurem Baryt oder schwefelsaurem Bleioxyd ausgefällt wird, während jene sauren Aether mit diesen Basen lösliche Salze bilden, die man nun entweder mittels Weingeist aus dieser wässrigen Lösung niederschlägt oder durch Krystallisation gewinnt.

Der schwefelweinsaure Baryt z. B. krystallisirt sehr gut, und kann daher auf dem letzteren Wege gewonnen werden. Die erhaltenen Lösungen der mannitschwefelsauren Salze, die glycerinschwefelsauren und zuckerschwefelsauren Salze dagegen muss man in der Leere eintrocknen, da sie meist schon bei gelinder Wärme zersetzt werden und die Kohlensäure der Luft den Baryt und das Bleioxyd als kohlensauren Baryt und kohlensaures Bleioxyd aus diesen Lösungen fällt, wenn sie an freier Luft behandelt werden.

Auch die organischen zweibasischen Säuren bilden mit den mehratomigen Alkoholen saure Aether, die eine ähnliche Constitution wie die Schwefelweinsäure zu haben scheinen, die folgenden Verbindungen der Art sind sämmtlich 1857 von Berthelot (*Compt. rend. S. XLV. p. 268*) dargestellt worden.

Man erhitzt die Säure einige Tage mit der Zuckerart zusammen auf etwa 100—120°, reibt die erkaltete Masse mit Wasser und einem kohlensauren Salze zusammen, dessen Base mit der angewandten Säure ein unlösliches Salz giebt, um den Ueberschuss der angewandten Säure entfernen zu können (bei der Bereitung der folgenden Aether wurde kohlensaurer Kalk angewandt), filtrirt die Lösung und versetzt sie mit einer grossen Menge Alkohol, der nun das in Wasser lösliche Kalksalz des erzeugten sauren Aethers ausfällt.

Will man den sauren Aether frei darstellen, so muss man den Kalk durch eine Säure, womit derselbe ein unlösliches Salz bildet, ausfällen; man kann dazu dieselbe Säure, die man ätherificirt, anwenden. Stellte man die Baryt- oder Bleisalze dar, so würde man den Baryt durch Schwefelsäure, das Blei durch Schwefelwasserstoff sehr genau abschei-

den können. Die von BERTHELOT dargestellten Verbindungen sind folgende saure Aether der zweibasischen Weinsäure $= C_8H_6O_{12}$:

Zuckerart.	Weinsäure.	Der Aether.	Das Kalksalz.
Dulcit	$C_{12}H_{12}O_{10} + 2\,C_8H_6O_{12} - 2\,H_2O_2 =$	$C_{28}H_{20}O_{30}$.	$C_{28}H_{18}Ca_2O_{30} + 4\,H_2O_2$
Pinit	$C_{12}H_{12}O_{10} + 6\,C_8H_6O_{12} - 6\,H_2O_2 =$	$C_{60}H_{36}O_{70}$.	$C_{60}H_{30}Ca_6O_{70} + 6\,H_2O_2$
Quercit	$C_{12}H_{12}O_{10} + 4\,C_8H_6O_{12} - 2\,H_2O_2 =$	$C_{44}H_{32}O_{54}$.	$C_{44}H_{26}Ca_6O_{54} + 2\,H_2O_2$
Erythromannit	$C_{24}H_{30}O_{24} + 8\,C_8H_6O_{12} - 4\,H_2O_2 =$	$C_{88}H_{70}O_{112}$.	$C_{88}H_{58}Ca_{12}O_{112} + 4\,H_2O_2$
Milchzucker	$C_{18}H_{18}O_{18} + 2\,C_8H_6O_{12} - 2\,H_2O_2 =$	$C_{34}H_{26}O_{38}$.	$C_{34}H_{24}Ca_2O_{38} + H_2O_2$
Rohrzucker	$C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,C_8H_6O_{12} - 2\,H_2O_2 =$	$C_{28}H_{20}O_{32}$.	$C_{28}H_{18}Ca_2O_{32}$
Traubenzucker	$C_{12}H_{12}O_{12} + 4\,C_8H_6O_{12} - 6\,H_2O_2 =$	$C_{44}H_{26}O_{50}$.	$C_{44}H_{22}Ca_4O_{50}$

Die zweibasische Kohlensäure bildet auch saure Aether der Art, doch sind diese leicht zersetzbar. Stabiler sind die Salze dieser Aether mit starken Basen.

Eine Methode zur Darstellung derselben, wobei der saure Aether an Kali gebunden erhalten wird, ist folgende:

Man löst in dem Alkohol Kalihydrat und leitet in die kalt gehaltene Mischung trockene Kohlensäure hinein. Es bildet sich hierbei das Kalisalz neben kohlensaurem Kali. So entsteht z. B. das Kalisalz der

Acide Carbovinique

Weinkohlensäure $\left.\begin{matrix}C_4H_5,K\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_4$. DUMAS und PELIGOT 1840.

Das weinkohlensaure Kali ist in wasserfreiem Weingeist löslich, und wird mittels desselben von dem mit ihm entstandenen kohlensauren Kali getrennt.

Aehnlich erhält man das Barytsalz der

Methylkohlensäure $\left.\begin{matrix}C_2H_3,Ba\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Die zweibasische schweflige Säure $\left.\begin{matrix}S_2O_2\\HH\end{matrix}\right\}O_4$ erzeugt die entsprechenden sauren Aether nicht durch directe Vereinigung. Die Methode, nach welcher die ihr zugehörigen Aether der Art erzeugt wurden, ist folgende: Die Sulphhydrate der Alkoholradicale, d. h. diejenigen Alkohole, in denen O_2 durch S_2 substituirt ist (z. B. $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2$ = Aethylsulphhydrat), oder Schwefelcyanverbindungen derselben Radicale, z. B. $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cy\end{matrix}\right\}S_2$ werden mittels Salpetersäure oder mittels Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt. Man entfernt die flüchtigen Zersetzungsproducte und Nebenproducte und sättigt den Rückstand mit kohlensaurem Blei oder kohlensaurem Baryt. So erhält man das Blei- und Barytsalz. Durch Zerlegen derselben mittels Schwefelsäure, des ersteren auch mittels Schwefelwasserstoff, erhält man die freie Säure. Auf diesem Wege wurden erhalten:

die methylschweflige Säure.	äthylschweflige Säure.	amylschweflige Säure.
$\left.\begin{matrix}C_2H_3,H\\S_2O_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5,H\\S_2O_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11},H\\S_2O_2\end{matrix}\right\}O_4$
KOLBE 1845.	LÖWIG u. WEIDMANN 1839.	GERATHEWOHL 1845.

(Der erste Aether wurde von Kolbe durch Elektrolyse des Kalisalzes der trichlormethylschwefligen Säure $C_2Cl_3KS_2O_6$ erhalten.)

Die zweibasische Oxalsäure $\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ \beta HH \end{matrix}\right\} O_4$ vereinigt sich, wenn sie in absolutem Alkohol gelöst wird, nach längerer Zeit mit den Elementen des Alkohols (Liebig 1848 über den Einfluss der Zeit auf die Bildung chem. Verbindungen. *Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S. 350*). Beim Erhitzen geht die Vereinigung schneller vor sich, namentlich eignet sich dieses Verfahren zur Darstellung dieser Aether von den Alkoholen, die einen höheren Siedepunkt haben.

Zur Darstellung dieser Aether kann man auch den neutralen Oxalsäureäther mittels eines Aeq. Kali's gegen 1 Aeq. des neutralen Aethers zersetzen. Zur Darstellung der Oxalweinsäure z. B. zersetzt man (nach Mitscherlich 1834) den Oxalsäureäther $\left.\begin{matrix} C_4H_5, C_4H_5 \\ C_4O_4 \end{matrix}\right\} O_4$ durch ein Aeq. Kali in weingeistiger Lösung, man erhält nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} (C_4H_5)_2 \\ C_4O_4 \end{matrix}\right\} O_4 + \underset{\text{Kalihydrat.}}{\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O_2} = \underset{\text{Kalisalz.}}{\left.\begin{matrix} C_4H_5, K \\ C_4O_4 \end{matrix}\right\} O_4} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

das Kalisalz, welches in der alkoholischen Mutterlauge unlöslich ist und daher niederfällt, das man von Nebenproducten (oxalsaurem Kali) reinigt. Man löst es in wasserhaltigem Weingeist, zerlegt das Salz mittels Schwefelsäure, sättigt mit kohlensaurem Baryt und gewinnt das Barytsalz, aus dem man die Oxalweinsäure durch Zersetzung mit einem Aeq. Schwefelsäure darstellt.

Die Amyloxalsäure $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}, H \\ C_4O_4 \end{matrix}\right\} O_4$ erhält man durch Erhitzen von Amylalkohol mit krystallisirter Oxalsäure. Man sättigt nach vollendeter Einwirkung mit Kalk, wodurch die überschüssige Kalkerde abgeschieden wird, und erhält so zunächst das Kalksalz $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}, Ca \\ C_4O_4 \end{matrix}\right\} O_4$. Durch Wechselzersetzung dieses Salzes mit den kohlensauren oder oxalsauren Salzen anderer Basen überträgt man die Amyloxalsäure auf andere Basen. Das Kalksalz zerlegt man durch eine äquivalente Menge Oxalsäure, das Barytsalz durch Schwefelsäure, das Silbersalz durch Salzsäure, das Bleisalz durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff.

Auf ähnliche Weise erhält man auch die übrigen sauren Aether anderer zweibasischer Säuren, häufig kann man bei ihrer Darstellung sich auch der Contactwirkung der schwefligen Säure und Salzsäure, wie bei dem Verfahren c zur Darstellung neutraler Aether, bedienen.

Die sauren Aether der Phosphorsäure erhält man ganz ähnlich wie die der zweibasischen Schwefelsäure nur sind diese Verbindungen ebenso wie die ihrer Salze noch leichter zersetzbar als die vorigen. Ihre Darstellung ist dieselbe. Man bringt die wasserfreie Säure mit dem Alkohole zusammen, verdünnt dann nach Vollendung der Reaction und sättigt mit kohlensaurem Baryt, kohlensaurem Bleioxyd, kohlensaurem

Kalk oder überhaupt einer Base, die mit Phosphorsäure ein unlösliches Salz giebt, und verfährt übrigens wie vorhin.

Das Phosphorsäureanhydrid löst sich in absoluten Alkohol und liefert die Biäthylphosphorsäure $\left.\begin{matrix}PO_2\\(C_4H_5)_2H\end{matrix}\right\}O_6$, die nur noch einbasisch ist, insofern noch ein vertretbares H neben dem dreiatomigen Säureradicale PO_2 vorhanden ist. Mit dem dreiatomigen Glycerin liefert die Phosphorsäure die Glycerinphosphorsäure

$$\left.\begin{matrix}H_2O_2\\H_2O_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}PO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6, \text{ ihr Barytsalz} = \left.\begin{matrix}Ba_2O_2\\H_2O_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}PO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6,$$

wobei hinsichtlich der Constitution dasselbe gilt, was oben bei der Glycerinschwefelsäure schon angeführt wurde; das bei der Aetherification der mehratomigen Alkoholradicale mit mehratomigen Säureradicalen aus dem Typus ausgeschiedene Wasser wird von dem Typus wieder gebunden.

Auch bei der Zersetzung der Chloride mehrbasischer Säureradicale mit Alkoholen, die etwas Wasser enthalten, bilden sich saure Aether. So erhält man, wenn Phosphorchlorür PCl_3 auf wasserhaltigen Alkohol einwirkt, nach Wurtz (*Annales de chim. et de phys. 3. Sér. T. XVI. p. 218.* 1845):

Aethylphosphorige Säure.

$$2.\left.\begin{matrix}P\\Cl_3\end{matrix}\right\} + 2.\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 4.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = 2.\left.\begin{matrix}P\\(C_4H_5)HH\end{matrix}\right\}O_6 + 6.\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Die dreibasische Citronensäure bildet, wenn sie mit Alkoholen in Berührung gebracht wird, ohne Weiteres den sauren Aether; so entsteht die zweibasische Amylcitronensäure $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\C_{10}H_{11},H,H\end{matrix}\right\}O_6$.

Löst man diese Säure, die sich in weichen warzenförmigen Aggregaten ausscheidet, in absolutem Weingeist, so erhält man die einbasische Amyläthylcitronensäure $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_8\\C_{10}H_{11},C_4H_5,H\end{matrix}\right\}O_6$.

C. Scheidungs- und Behandlungsmethoden für Säuren und Salze.

Die meisten der bis jetzt bekannten Säuren hat man durch Scheidung derselben von anderen Stoffen, womit sie von Natur gemengt vorkommen, und bei Zersetzungen von Erzeugnissen der Natur gewonnen. Man fand sie in den einzelnen Organen und verschiedenen Secreten des Thier- und Pflanzenreichs oder bei der Untersuchung der durch Spaltungen von natürlichen Körpern erhaltenen Producte auf. Es soll an diesem Orte, dem Plane dieses Werkes entsprechend, nur von denjenigen Methoden die Rede sein, welche allgemeinere Anwendbarkeit haben, so dass sich das Folgende im Wesentlichen auf die sogenannten Spaltungsmethoden beschränken wird; die vielen speciellen Fälle, in welchen Säuren als Zersetzungsproducte entstehen, wo deren Bildung von der Natur

eines einzelnen gerade gegebenen Körpers und einer einzelnen diesen Körper transformirenden Reaction abhängt, werden völlig übergangen. Ebenso sollen die speciellen Scheidungsmethoden für die vielen einzelnen, in Thier- oder Pflanzenkörpern aufgefundenen Säuren hier nicht weiter in Betracht gezogen werden, indessen schicken wir den weiter unten folgenden Methoden folgende allgemeinere Betrachtungen über diese eben erwähnten Scheidungen voraus.

Hat man irgend ein Material auf die darin enthaltenen Säuren zu untersuchen, worin dieselben frei oder an Basen gebunden vorhanden sind, so hat man zunächst die unorganischen Säuren und die organischen von einander zu unterscheiden.

Was die ersteren anbetrifft, so wird man durch Anwendung von Lösungsmitteln, Wasser oder bekannten absichtlich hinzugesetzten Säuren, oder durch Behandeln mit Basen, Schmelzen mit kohlensaurem Natron etc. eine oder die andere der unorganischen Säuren oder das Natronsalz derselben ausziehen können, wenn neben den Säuren sich nur unorganische Körper vorfinden. Sind zugleich organische Substanzen vorhanden, so wird es häufig erforderlich sein, die Substanz einzuäschern, wobei man eine Base, etwa Baryt, hinzusetzen kann, um dann in der Asche die unorganischen Säuren aufzusuchen. Dieses geschieht nach rein analytischen Methoden. Die zweite Operation, die Bestimmung der organischen Säuren in einer zu untersuchenden Materie, ist meistens nicht so einfach. Die Gesichtspunkte, welche man dabei ins Auge zu fassen hat, sind im Wesentlichen folgende.

Die organischen Säuren sind entweder flüchtig, so dass sie mit Wasser überdestillirt werden können, oder nicht flüchtig. Zur Gewinnung der flüchtigen Säuren giebt es ein allgemeines Verfahren, das in Folgendem besteht. Man versetzt die Substanz, aus welcher diese Säuren gewonnen werden sollen, mit einer Mineralsäure von sehr hohem Siedepunkte, wie verdünnter Schwefelsäure, oder auch wohl mit mit einer starken, nicht flüchtigen, organischen Säure, wie Weinsäure, und unterwirft diese Mischung der Destillation. Ist die Substanz ein Pflanzenorgan oder thierisches Organ, so ist es in den meisten Fällen am besten, dieses gehörig zu zerkleinern und mittels einer jener verdünnten Säuren wiederholt auszuziehen und diese sauren Auszüge zu destilliren.

Hat man es mit sehr geringen Mengen Säuren zu thun, so bringt man in die Vorlage Kalkwasser oder Barytwasser und destillirt nun so lange, als Säure übergeht. Die Säure wird in der Vorlage von der vorhandenen Base gebunden; man dunstet die Lösung ab, leitet, wenn die Lösung concentrirter geworden ist, Kohlensäure hinein, dunstet noch weiter ab, filtrirt dann und lässt das Filtrat endlich in gelinder Wärme oder in der Leere eintrocknen.

Durch die Kohlensäure wird hierbei aller nicht von der Säure gebundene Baryt oder Kalk entfernt. Ist eine Säure vorhanden, so erhält man auf diesem Wege das Baryt- oder Kalksalz ohne Weiteres als Rückstand von der eingetrockneten Flüssigkeit, aus welchen man dann, wie

oben (S. 208) angegeben, die freie Säure und andere Salze darstellen kann.

Hat man grössere Mengen von Säuren zu erwarten, so sättigt man das Destillat mit kohlensaurem Kali, Natron oder mit kohlensaurem Kalk, Baryt, Blei, filtrirt und sucht nun zunächst durch Eindunsten das Rohsalz zu gewinnen. Besteht dieses in einem Gemenge mehrerer Salze und ist eins derselben krystallisirbar, so lässt man es in Fractionen krystallisiren, beobachtet die Krystallformen der einzelnen Krystallisationen und besimmt deren Gehalte an Base, um sich zunächst davon zu überzeugen, ob man es mit einer einzigen oder mit mehreren Säuren zu thun habe.

Hat man auf solchem Wege Gemenge von flüchtigen Säuren erhalten, so muss man diese trennen. Zu diesem Zwecke hat man bis jetzt folgende Wege eingeschlagen:

1) Man zerlegt das Rohsalz von Neuem mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure, sucht erst das Gemenge der Säuren frei und dann durch fractionirtes Destilliren die Säuren von höheren und niederen Siedepunkten von einander getrennt zu erhalten. Die einzelnen Fractionen sättigt man hierauf mit einer geeigneten Base und sucht die einzelnen Salze durch Umkrystallisiren weiter zu reinigen.

2) Man benutzt die Eigenschaften der grösseren oder geringeren Affinität der Säuren zu Basen und die Verschiedenheit der Siedepunkte. Dieses Verfahren rührt von v. Liebig (1849) her, der es zur Trennung der Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure von einander vorschlug.

Hätte man bei der Destillation des Rohsalzes mit Schwefelsäure ein Gemenge dieser Säuren erhalten und z. B. die Aufgabe zu lösen, aus einem Gemenge von Buttersäure und Valeriansäure kleine Mengen der einen oder anderen Säure abzuscheiden, um eine zur Analyse geeignete Säure zu gewinnen, so sättigt man einen Theil des Säuregemenges mit Kali oder Natron, fügt zu diesem neutralisirten Theile die übrige Säure und destillirt.

War nun im Gemenge mehr Valeriansäure enthalten, als zur Sättigung des ganzen Alkali's nöthig ist, so enthält der Rückstand keine Buttersäure mehr, sondern reine Valeriansäure. War die Menge der Valeriansäure geringer, so bleibt eine entsprechende Menge Buttersäure im Rückstande, das Destillat ist aber alsdann reine Buttersäure. Das Quantum Säure, welches mit Alkali gesättigt wird, muss nach der darin muthmaasslich vorausgesetzten Menge Valeriansäure abgeschätzt werden, bei 10 Proc. Valeriansäure sättigt man $^1/_{10}$ des Gemenges, bei 10 Proc. Buttersäure $^9/_{10}$ des Gemenges u. s. w.

Hiernach ist es wenigstens leicht, eine der Säuren rein zu erhalten, indem man als Destillat reine Buttersäure gewinnt und im Rückstande ein Gemenge von Buttersäure und Valeriansäure behält, oder man erhält als Destillat ein Gemenge von Valeriansäure und Buttersäure und findet dann im Rückstande blos Valeriansäure.

Durch Wiederholung dieser Behandlung des Destillates oder des Rückstandes, je nachdem das eine oder andere als Gemenge erhalten wurde, trennt man die beiden Säuren ganz vollkommen.

Ein Gemenge von Valeriansäure mit Essigsäure, oder von Buttersäure mit Essigsäure, theilweise mit Kali neutralisirt und dann destillirt, liefert nicht, wie man erwarten sollte, vorzugsweise Essigsäure im Destillate, da diese doch 50° früher als Buttersäure und über 70° früher als Valeriansäure siedet. Es ist dieses Verhalten darin begründet, dass die Essigsäure ein saures Salz bildet, das durch keine der beiden Säuren zersetzt wird.

Valeriansäure löst sich in einer Auflösung von neutralem essigsauren Kali sogleich und in Menge auf; in saurem essigsauren Kali bleibt die Valeriansäure in ölartigen Tropfen ungelöst, und scheint sich darin nicht in grösserer Menge wie in Wasser zu lösen. Destillirt man eine Auflösung von neutralem essigsauren Kali, der man Valeriansäure im Ueberschusse zugesetzt hat, so geht Valeriansäure über und es bleibt im Rückstande saures essigsaures Kali und valeriansaures Kali. Destillirt man saures essigsaures Kali und Valeriansäure, so geht die Valeriansäure über und es bleibt das saure essigsaure Salz frei von Valeriansäure zurück. Ebenso verhält sich die Buttersäure. Es ergiebt sich hieraus, dass beim Destilliren einer essigsäurehaltigen Buttersäure oder Valeriansäure, die theilweise mit Kali gesättigt wurde, entweder alle Essigsäure als saures Salz nebst Buttersäure zurückbleibt und in diesem Falle die übergehende Säure rein und frei von Essigsäure erhalten wird; oder dass im Rückstande blos die Essigsäure gefunden wird, in diesem Falle enthält das Destillat noch Essigsäure, die durch eine zweite gleiche Behandlung von der Buttersäure oder Valeriansäure zu trennen ist. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI. S. 355.*)

3) Man zerlegt durch fractionirtes Krystallisiren das neutrale Rohsalz in mehrere einzelne Krystallisationen, macht von jeder einzelnen Fraction eine Lösung, und versucht nun durch Reagiren mittels Lösungen anorganischer Salze, mit welchen Basen die Lösung durch Wechselzersetzung Niederschläge, oder schwerer lösliche Salze bildet, und stellt nun die neuen Salze wiederum in Fractionen her, um darin die Mengen der Basen zu bestimmen. Hierbei versucht man stets die Barytsalze, Kalksalze, Silbersalze, Bleisalze, Kupfersalze, Zinksalze zu erhalten. Die Bleisalze eignen sich zwar seltener zur Bestimmung des Atomgewichts, weil sie leicht basische Salze und Doppelsalze der zu bestimmenden Säuren mit den angewandten Bleisalzen bilden, aber oftmals sehr gut, um daraus durch Schwefelwasserstoff eine Säure nach der vorausgegangenen Absonderung von den anderen sie begleitenden zu gewinnen und mit dieser letzteren dann weiter andere reine Salze darzustellen.

Hat man es mit nicht flüchtigen organischen Säuren zu thun, so beruht deren Gewinnung auf irgend einem der folgenden Verfahren.

1) Man sucht aus dem Materiale, worin die Säure vorhanden ist, dieselbe durch irgend ein Lösungsmittel auszuziehen, und wendet als solches Aether, Weingeist, Benzol, Wasser an.

2) Man verfährt wie vorhin, fügt aber zu dem Materiale noch eine dem muthmaasslichen Gehalte an Säure entsprechende Menge Schwefelsäure oder Phosphorsäure, um die Säure, falls sie an Basen gebunden

ist, mit welchen sie in dem angewandten Lösungsmittel unlösliche Salze giebt, frei zu machen.

3) Man zieht die Substanz mit Kali oder Natron oder kohlensaurem Kali oder Natron in wässrigen Lösungen, oder mit Kalkmilch oder Barytwasser aus.

4) Man zieht die Substanz mit Alkohol, worin man Aetzkali gelöst hat, aus, und sättigt das Kali nachher durch eine Mineralsäure, um die Säure frei in Lösung zu erhalten.

5) Man destillirt das Material mit einem schwefelweinsauren Salze, z. B. mit schwefelweinsaurem Kalk oder Baryt, um den zusammengesetzten Aethyläther der Säure zu erhalten, der dann durch Kali in Säure und Alkohol zu spalten ist.

Hat man durch irgend eines dieser Mittel die Säure oder ein Salz derselben in Lösung erhalten, so sucht man

a) die Säure oder ein Salz derselben krystallinisch darzustellen und dieses durch Krystallisation zu reinigen;

b) durch Reagiren die Basen ausfindig zu machen, womit die Säure unlösliche oder schwerlösliche Salze bildet.

Bei Gemengen von Säuren stehen keine anderen Mittel zu Gebote, als fortgesetztes Umkrystalliren der Säure oder ihrer Salze, fractionirtes Ausfällen derselben aus ihren Lösungen mit solchen Salzen der verschiedenen Basen, womit die eine oder andere der in dem Gemenge enthaltenen Säuren ein unlösliches oder doch ein schwerlösliches Salz giebt, das beim Eindunsten des Lösungsmittels zuerst auskrystallisirt, und endlich die Darstellung der Aether, wobei die eine Säure sich vielleicht allein ätherificirt oder flüchtige und weniger flüchtige Aether erhalten werden, die man durch fractionirtes Destilliren trennen kann.

Die erhaltenen Fractionen des Krystallisirens wie Destillirens muss man dann der Analyse unterwerfen und stets mehrere Salze mit verschiedenen Basen zu gewinnen suchen, jedenfalls so viel als thunlich Proben von Salzen verschiedener Bereitungen zur Analyse verwenden, bevor man es als ausgemacht ansieht, dass die Säure eine bestimmte einzelne Säure ist.

Ein weiteres Verfahren der einzelnen Fälle, wie man bei den Untersuchungen auf organische Säuren zu verfahren hat, würde geradezu zu einer Anleitung in der qualitativen Analyse auf die Säuren in specie führen, welche hier nicht beabsichtigt wird.

Wir kennen nun aber einige allgemeine Scheidungsmethoden, die in solchen Fällen anwendbar sind, wo die Säure einen Bestandtheil der folgenden Klassen von chemischen Verbindungen ausmacht. Zur Spaltung der Säuren nämlich von den basischen Radicalen, mit welchen sie in ätherartigen Verbindungen zusammen vorkommen, seien diese aus Säuren und den flüchtigen oder nicht flüchtigen Alkoholen künstlich dargestellte Aether, oder von der Natur erzeugte, im Ganzen also 1) die Glucoside, 2) die eigentlichen Aether im engeren Sinne, 3) die Aether des Glycerins, die Fette, haben wir folgende Methoden.

1) Abspaltung der Säuren aus Glucosiden. Die Glucoside sind streng genommen nur die Aether, welche der Traubenzucker mit Säuren bildet. Indessen mögen darunter einstweilen überhaupt die Aether der Koholenhydrate, der Zuckerarten und zuckerverwandten Körper verstanden sein. Viele Zuckerarten verwandeln sich bei denselben Behandlungen, welche man behufs der Spaltung der Glucoside einschlägt, in Traubenzucker, und daher können selbst diejenigen sogenannten Glucoside, bei welchen man nach der Spaltung thatsächlich Traubenzucker findet, ursprünglich andere Zuckerarten enthalten haben. Beispiele von Glucosiden und der Art und Weise ihrer Spaltung drücken die folgenden Gleichungen aus:

Amygdalin $C_{40}H_{27}NO_{22} + 4\,HO = C_{14}H_6O_2$ Bittermandelöl + $+ C_2HN$ Blausäure $+ 2\,C_{12}H_{12}O_{12}$ (Liebig u. Wöhler),

Indican $C_{52}H_{31}NO_{34} + 4\,HO = C_{16}H_5NO_2$ Indig $+ 3\,C_{12}H_{10}O_{12}$ Indiglucin (Schunck),

Salicin $C_{26}H_{18}O_{14} + 2\,HO = C_{14}H_8O_4$ Saligenin $+ C_{12}H_{12}O_{12}$ (Piria),

Populin = Benzoylsalicin } $C_{40}H_{22}O_{16} + 2\,HO = C_{14}H_6O_4$ Benzoesäure + $+ C_{26}H_{18}O_{14}$ Salicin (Piria),

Populin $C_{40}H_{22}O_{16} + BaO{,}HO = C_{14}H_5BaO_4$ Benzoes. Baryt + $C_{26}H_{18}O_{14}$ Salicin (Piria),

Phloridzin $C_{42}H_{24}O_{20} + 2\,HO = C_{30}H_{14}O_{10}$ Phloretin $+ C_{12}H_{12}O_{12}$ (Stas),

Phloretin $C_{30}H_{14}O_{10} + 2\,HO = C_{18}H_{10}O_6$ Phloretinsäure $+ C_{12}H_6O_6$ Phloroglucin (Hlasiwetz),

Aesculin $C_{42}H_{24}O_{26} + 6\,HO = C_{18}H_6O_8$ Aesculetin $+ 2\,C_{12}H_{12}O_{12}$ (Rochleder),

Arbutin $C_{24}H_{16}O_{14} + 2\,HO = C_{12}H_6O_4$ Hydrochinon $+ C_{12}H_{12}O_{12}$ (Strecker).

Man zählt ferner hierher Quercitrin, Ononin, Phillyrin, Saponin, Jalapin, Convolvulin und mehrere Gerbsäuren. Diese Spaltungen werden bewerkstelligt:

a) Durch Emulsin (Synaptase). Das Amygdalin spaltet sich, wenn seine wässrige Lösung mit Emulsin gelinde erwärmt wird, auf die oben angegebene Weise, wie Liebig und Wöhler 1837 (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII. S. 1*) fanden. Später 1843 zeigte Piria, dass auch vom Salicin durch Emulsin Zucker abgespalten wird. Das Populin wird durch Emulsin nicht zerlegt (Piria).

b) Verdünnte Säuren sind die wirksamsten Mittel, um aus Glucosiden die Zuckerart abzuspalten, die man dann meist als Traubenzucker gewinnt. Man kocht die wässrige Lösung des Glucosids längere Zeit mit der Säure. Die Schwefelsäure scheint dabei am besten zu wirken und ist schon aus dem Grunde zu empfehlen, weil sie sich durch kohlensaures Blei, kohlensauren Baryt, oftmals zur Genüge schon durch kohlensauren Kalk oder Kalkmilch leicht wieder entfernen lässt. Salzsäure hat eine ähnliche Wirkung.

Die oxydirenden Säuren, wie verdünnte Salpetersäure und Chrom-

säure, wirken auch spaltend auf Glucoside, der Zucker wird dabei aber weiter verwandelt, bei Anwendung der Salpetersäure erhält man statt des Zuckers Oxalsäure, die aus demselben durch Oxydation entstand, und Chromsäure oxydirt den Zucker noch mehr, bis zu Kohlensäure, indessen können die mit dem Zucker verbundenen Säuren auch bei Anwendung dieser Mittel bisweilen erhalten werden.

c) Die starken Basen, wie Kali, Natron, Kalk, Baryt, spalten die Glucoside meistens, der Erfolg ist derselbe wie bei der Behandlung mit Schwefelsäure.

So liefert das Populin beim Kochen mit Baryt erst Benzoesäure, die an den Baryt tritt, und Salicin.

Die starken Basen, wie Kali, spalten häufig tiefer als der Baryt, namentlich, wenn sie mit dem Glycoside erhitzt werden. Das Salicin liefert so, wenn es mit Kalihydrat geschmolzen wird:

$$\underset{\text{Salicin.}}{C_{26}H_{18}O_{14}} + KO,HO + O_4 = \underset{\text{salicyls. Kali}}{C_{14}H_5KO_6} + \underset{\text{(zersetzt.)}}{C_{12}H_{12}O_{12}} + H_2O_2,$$

wobei aber statt des im letzten Gliede der Gleichung aufgeführten Zuckers dessen Zersetzungsproducte: Oxalsäure und Kohlensäure, angetroffen werden.

Ebenso spaltet das Kali häufig auch tiefer, als es die Säuren bei Siedehitze thun. Das Phloridzin spaltet sich beim Kochen mit Schwefelsäure in Zucker und Phloretin, das Phloretin beim Erhitzen mit Kali noch weiter in Phloroglucin und Phloretinsäure.

Häufig zerstört das Kali aber auch den neben der Säure in einer ätherartigen Verbindung enthaltenen Körper, so dass man zwar die Säure, aber nicht den letzteren Körper gewinnen kann. Bei dieser Zerstörung wirkt der Sauerstoff der Luft mit, so bei den Gerbsäuren, weshalb Rochleder vorschlug, die Luft bei derartigen Versuchen auszuschliessen, er bewerkstelligste die Zersetzung in Gefässen, in welchen er die Luft durch Wasserstoffgas ersetzt hatte.

d) Schwefligsaure Alkalien spalten, wie ich fand, manche ätherartige Verbindungen, wenn dieselben anhaltend mit der wässrigen Lösung derselben gekocht werden. Man wendet das schwefligsaure Alkali im Ueberschusse an. Dieser Ueberschuss schützt die organische Substanz von der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, da die schwefligsauren Salze den Sauerstoff schnell absorbiren. Bei Anwendung von schwefligsaurem Kali oder Natron erhält man das Kali- oder Natronsalz der in einer solchen Verbindung vorhandenen Säure, bei Anwendung von schwefligsaurem Ammoniak das Amid der Säure. Sobald die Umwandlung erfolgt ist, concentrirt man die Lösungen und fügt Weingeist und Fluorkieselalkohol (mit Fluorkiesel gesättigten Alkohol von 98°) im Ueberschusse hinzu, um dadurch das Kali, Natron und Ammoniak auszufällen und die freie Säure darzustellen. Auf diesem Wege gelang es recht gut, aus der Gerbsäure die Gallussäure rein zu erhalten, bezüglich des dabei abgespaltenen Körpers aber war die Reaction nicht rein, es scheinen sich bei diesem Verfahren, wie Rochleder und auch Hlasiwetz

fanden, schwefelhaltige Producte zu bilden, die schwer zu untersuchen sind. Ich erhielt aus der Gerbsäure keine Zuckerart.

2) Die eigentlichen zusammengesetzten Aether, die der einatomigen Alkohole sowohl wie der der Glycole und des Glycerins werden alle durch Kali zerlegt. Will man bei dieser Zerlegung die Säure sammt dem Alkohol darstellen, so erhitzt man den mit Kali versetzten Aether in der Retorte und destillirt den Alkohol, wenn dieser einer der flüchtigen, z. B. der Methylreihe angehörigen ist, ab. Die Säure bleibt an Kali gebunden in der Retorte zurück.

Sind die zu zerlegenden Aether sehr flüchtig, so entweichen sie beim Destilliren aus der Retorte, bevor das Kali auf sie eingewirkt hat. In solchen Fällen schmilzt man sie mit Kalihydrat oder Kalilauge zusammen in ein Glasrohr ein, setzt dieses einer angemessenen Temperatur aus, und destillirt nach vollendeter Reaction den Inhalt des Rohrs. So liefert z. B.

$$\underset{\text{Essigäther.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Alkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Essigs. Kali.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2}.$$

Aus dem essigsauren Kali kann dann die flüchtige Essigsäure durch Destillation des Salzes mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure gewonnen werden. Aehnlich kann man in anderen Fällen, wo der entstandene Alkohol wie die abgeschiedene Säure beide flüchtig sind, verfahren.

3) Die ätherartigen Verbindungen des dreiatomigen Alkoholradicals des Glycerins verdienen hier noch besonders in Betracht gezogen zu werden. Die Spaltung derselben in Säure und Alkohol geschieht auf demselben Wege, der schon unter 1 und 2 angegeben ist, indessen soll die Behandlung der Fette hier aus dem Grunde noch specieller angegeben werden, weil diese Körper in der Natur so weit verbreitet sind und dem Chemiker häufiger unter die Hände kommen.

Die Fette treffen wir im Pflanzenreiche und Thierreiche an. Die natürlichen Fette des Pflanzenreichs sind an kein besonderes Pflanzenorgan gebunden, geringe Mengen Fett finden sich in allen Pflanzentheilen, die eigentlichen Magazine desselben indessen sind die stärkelosen Samen. Weniger häufig führen die stärkehaltigen Samen bedeutendere Mengen Oel.

Im Thierreiche bildet das Fett Ablagerungen im Zellgewebe, alle Organe sind überdies damit versehen, und bei der Untersuchung aller dem Thierkörper entnommenen Flüssigkeiten findet man, mit Ausschluss des Harns, geringe Mengen Fett.

Aus sehr fettreichem Material gewinnt man das Fett zuerst durch mechanische Mittel. Aus vegetabilischen durch Auspressen, aus thierischen durch unmittelbares Absondern der Fettablagerungen und Auslassen derselben bei gelinder Wärme oder auch durch Auspressen. In neuester Zeit hat man auch fabrikmässig aus Vegetabilien mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff das Oel ausgezogen.

Bei chemischen Untersuchungen zieht man das Fett, wo mechanische Mittel nicht ausreichen, durch Aether aus, destillirt den Aether ab und sammelt das Fett.

Die ersten Arbeiten, welche über die Fette Licht verbreiteten, sind die von Chevreul, welche 1811 begannen. 1816 hatte derselbe bereits erkannt, dass die Verseifung der Fette auf Ausscheidung des Glycerins und Verbindung saurer Substanzen mit dem Alkali beruhe. Chevreul unterschied im Verlaufe seiner Untersuchungen Stearinsäure, Margarinsäure, Oleinsäure, Buttersäure, Capronsäure, Caprinsäure, Hircinsäure, Phocensäure, er erkannte ferner schon gewisse Verschiedenheiten des Wallrathes von den gewöhnlichen Fetten und unterschied darin das Aethal und die Cetinsäure von den anderen von ihm dargestellten Verseifungsproducten. In der Zusammenstellung, welche dieser Chemiker 1823 (*Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*) gab, war die Natur der Fette im Wesentlichen dargelegt, Chevreul sprach zuerst den Satz aus, dass die Fette Aetherarten seien, und er hätte nachgewiesen, dass beim Verseifungsprocesse die Elemente des Wassers gebunden werden, indem das Fett in Säuren und Glycerin zerfällt, und alle späteren Untersuchungen und die seit der Zeit selbst erst weiter ausgebildeten Aethertheorien haben diesen Satz fester und fester begründet.

An die Arbeiten von Chevreul schliessen sich später grössere in Liebig's Laboratorio von Redtenbacher, Bromeis, Varrentrapp u. A. ausgeführte Untersuchungen an, durch welche besonders die Zersetzungsweise und die Zusammensetzung der fetten Säuren genauer bekannt wurden.

Endlich wurden die Fette seit 1850 von Heintz wieder genauer untersucht, dessen Arbeiten bis 1855 sich in Erdmann's *Journal f. prakt. Chem. Bd. 66. S. 1—51* zusammengestellt finden, denen noch spätere folgten.

Zu den Resultaten der Arbeiten von Heintz kam dann die künstliche Darstellung der Fette durch Berthelot, welche oben bei den Aethern abgehandelt worden ist.

Wie bereits angegeben, hatten schon Chevreul's Untersuchungen ergeben, dass die thierischen Fette Aetherarten seien, Chevreul hatte sie in die jetzt sogenannten Fettsäuren und das in Wasser lösliche Glycerin, und die Wallrathfette in dieselben Säuren und das in Wasser unlösliche Aethal zerlegt, und die Ursache der verschiedenen Consistenz der Fette in der Gegenwart von grösseren oder geringeren Mengen Olein als flüssiges Fett, und Margarin und Stearin als festes Fett erkannt, wobei nur noch daran zu erinnern ist, dass Scheele schon 1779 das Glycerin, bei der Bleipflasterbereitung entdeckt hatte.

Die neueren Arbeiten von Heintz haben vorzugsweise das Verdienst, dass sie uns genauere Trennungsmethoden der Fette und sichere Prüfungsmethoden auf die Einfachheit oder Zusammengesetztheit eines Fettes kennen lehren. Aus diesen Fortschritten folgten denn von selbst Entdeckungen neuer Fettsäuren, und was noch wichtiger ist, die Zurückführung bis dahin angenommener Fettsäuren auf Gemenge anderer bekannter. So schwand mit den Arbeiten von Heintz die bis dahin allgemein angenommene Margarinsäure, und somit das Margarin, indem er zeigte, dass die Margarinsäure ein Gemenge von Palmitinsäure und

Stearinsäure sei, bis er selbst erst später 1857 die Säure mit C_{34} darstellte. Uebrigens bestätigen auch die Arbeiten von HEINTZ die von CHEVREUL über die Natur der Fette zuerst ausgesprochene Ansicht, und die von BERTHELOT bewerkstelligte Synthese der Fette lehrte, dass die natürlichen Fette triacide Aether des Glycerins sind.

Hat man ein Fett zu untersuchen, so verfährt man damit folgendermaassen:

Zuerst sucht man dasselbe mechanisch in seine Gemengtheile zu zerlegen. Man setzt das Fett einer angemessenen Kälte aus, wobei die festen Fette erstarren. Hierauf presst man die ausgeschiedenen Massen aus und zerlegt auf diese Weise das ursprüngliche Fett in zwei Theile. Der flüssige ist nun arm an festen Fetten, der feste an flüssigen.

Man hat auch wohl durch fractionirtes Lösen derartige vorläufige Trennungen bewirkt. Wenn man z. B. ein Fett mit Alkohol schüttelt und das Fett ein in Alkohol leicht lösliches und schwerlösliches Fett enthält, so wird das erstere vorzugsweise in die Alkohollösung übergehen. Indessen erreicht man auf diesem Wege meist nicht viel.

Jedes einzelne durch mechanische Mittel gewonnene Fett wird nun verseift. Man kocht es mit Natronlauge und Wasser. Bei der Verseifung beobachtet man, ob sich ein Theil schwerer verseift als ein anderer, und ist dieses der Fall, so presst man den flüssigen Theil ab. So kann man z. B., indem man Olivenöl mit Natronlauge gelinde erwärmt, Palmitin und Stearin verseifen, bevor das Olein angegriffen wird, und letzteres durch Abpressen davon trennen. Das letztere verseift man dann für sich.

Die Seife zerlegt man nun je nach ihrem Verhalten mit Salzsäure, Schwefelsäure, Weinsäure etc., wobei Glycerin in Lösung übergeht, während die fetten Säuren oben aufschwimmen.

Man hat sich nun zu erinnern, dass von den Fettsäuren die in der Reihe unten stehenden sich von Wasser, namentlich von Salzlösungen, durch Destilliren trennen lassen.

Man verwendet nun zuerst einen Theil des Fettes hierzu und destillirt ihn von der mit Kochsalz gesättigten Lösung. Das Destillat wird im Allgemeinen die Säuren aus der Formyl- und Protylreihe, deren Kohlenstoff unter C_{20} liegt, enthalten können.

Das Destillat wird nun für sich untersucht und fällt somit der analytischen Behandlung anheim.

Was nun die nicht flüchtigen (weniger flüchtigen) Säuren anbetrifft, d. h. diejenigen, die sich mit Wasser nicht überdestilliren lassen, so erstrecken sich gerade auf diese die oben schon erwähnten Arbeiten von HEINTZ.

Behandlung der Fette nach HEINTZ. Die beim Verseifen des Fettes mit Kali oder Natron erhaltene Seife wird durch Kochen mit Salzsäure zerlegt. Hierauf mischt man die abgeschiedenen Fettsäuren mit wenig heissem Alkohol und presst die Mischung nach dem Erkalten kräftig aus. Diese Operation wird mehrmals wiederholt. Man vereinigt die abgepressten Flüssigkeiten, die namentlich die Oelsäure enthal-

ten. Sie seien bezeichnet mit: A. flüssiger Theil. Die im Presstuche enthaltene feste Masse sei bezeichnet mit: B. fester Theil.

Den flüssigen Theil A. mischt man mit essigsaurem Bleioxyd unter Zusatz von etwas Wasser und Ammoniak, sammelt, wäscht und trocknet das hierbei gefällte Bleisalz und zieht es in dem Mohr'schen Aetherextractionsapparate mit Aether aus.

Das ölsaure Bleioxyd hat nämlich die Eigenschaft in Aether löslich zu sein, und wird hierdurch also von anderen in Aether unlöslichen Bleisalzen getrennt. Das nun ungelöst Gebliebene wird nach Verdunstung des Aethers in Wasser vertheilt und mit sehr verdünnter Salzsäure so lange und so oft gekocht, bis die über der kochenden wässrigen Flüssigkeit schwimmende ölige klar erscheint. Dann wird sie nach dem Erkalten dem abgepressten festen Theile B. der fetten Säure beigefügt und dieser durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Auspressen so lange gereinigt, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert. Nun prüft man das Fett nach der unten angegebenen Prüfungsmethode auf seine Reinheit; ist diese noch nicht erreicht, so fährt man mit dem Umkrystallisiren aus viel Weingeist fort, bis sie erreicht worden ist. Alle bei diesem Umkrystallisiren erhaltenen alkoholischen Flüssigkeiten werden nun vereinigt und heiss mit einer Lösung des dreissigsten bis vierzigsten Theils des Gewichts der in der Alkohollösung enthaltenen fetten Säure an essigsaurer Magnesia in Alkohol vermischt. Den nach vollständigem Erkalten ausgeschiedenen Niederschlag bringt man auf ein Filter, wäscht ihn mit wenig Alkohol, presst ihn aus und zersetzt ihn durch Kochen mit Salzsäure enthaltendem Wasser. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird, nachdem die freie Essigsäure durch etwas Ammoniak abgestumpft ist, successiv mit eben so viel wiegenden Portionen dieses Salzes ganz auf dieselbe Weise vermischt, der Niederschlag eben so abgesondert und die so abgeschiedenen einzelnen Säureportionen der Reihenfolge nach bezeichnet. Sobald essigsaure Magnesia keinen Niederschlag mehr giebt, versucht man, ob man durch mehrfachen Zusatz des zwanzigsten Theils des Gewichts der anfangs in Alkohol gelöst gewesenen fetten Säure an essigsaurer Baryterde, die man in möglichst wenig Wasser gelöst hat, noch einen oder mehre Niederschläge erhält, aus denen die Säure ebenfalls wie aus den Magnesiaverbindungen abgeschieden werden kann. Endlich, wenn auch durch essigsaure Baryterde kein Niederschlag mehr entsteht, kann man den Alkohol abdestilliren, die aus dem wässrigen Rückstand durch Salzsäure abgeschiedene Säure mit einer alkoholischen Kalilösung kochen, um den etwa gebildeten Aether zu zersetzen, und die Kaliseife nach Zusatz von Wasser und Verdunstung des Alkohols durch Kochen mit Salzsäure zersetzen.

Alle diese einzelnen Säureportionen, deren man etwa acht bis eilf erhält, müssen nun aus der alkoholischen Lösung so lange umkrystallisirt werden, bis ihr Schmelzpunkt dadurch nicht mehr erhöht wird. Zuweilen beobachtet man hierbei, namentlich anfänglich, eine Erniedrigung des Schmelzpunkts. In diesem Falle gelangt man selten durch Umkrystallisiren zu einer reinen Substanz, weil jene Erniedrigung

nur dann eintreten kann, wenn eine kleinere Menge einer schwerer in Alkohol löslichen fetten Säure mit einer wesentlich grösseren einer leichter darin löslichen gemischt ist. Mehrere dieser Portionen erhöhen aber beim Umkrystallisiren sofort ihren Schmelzpunkt und diese führen endlich auch meistens zu reinen Substanzen.

Prüfungsmethode auf die Reinheit eines Fettes nach Heintz. Die zu untersuchende Substanz, wovon mindestens 1 Grm. angewendet werden muss, wird, nachdem ihr Schmelzpunkt ermittelt ist, in so viel heissem Alkohol gelöst, dass selbst beim Erkalten bis zur Zimmertemperatur keine Abscheidung der fetten Säure eintreten kann, und nun noch heiss mit einer zur vollständigen Fällung der Säure unzureichenden Menge essigsaurer Magnesia in Alkohol, oder essigsaurer Baryterde in möglichst wenig Wasser aufgelöst, versetzt.

In dem Falle, dass die zu untersuchende Säure einen hohen Schmelzpunkt (über 53° C.) besitzt, wählt man besser das Magnesiasalz, andernfalls das Barytsalz als Fällungsmittel. Von diesem nimmt man etwa $^2/_7$ des Gewichts der zur Untersuchung genommenen Säure, von jenem dagegen nur etwa den vierten bis fünften Theil desselben.

Nachdem die Mischung erkaltet ist und sich das Baryt- oder Magnesiasalz abgeschieden hat, filtrirt man, mischt den Niederschlag mit Alkohol, presst ihn aus und bringt ihn in eine Mischung von viel Wasser und etwas Salzsäure. Durch Kochen wird das Salz zersetzt. Man muss so lange kochen, bis die auf der heissen sauren Flüssigkeit schwimmende ölartige Substanz vollkommen klar ist. Durch Umrühren kann die Zersetzung des Salzes und die Abscheidung der fetten Säure wesentlich beschleunigt werden. Die so gewonnene Säure wird endlich auf ihren Schmelzpunkt untersucht.

Aus der von dem Salze abgeschiedenen Flüssigkeit muss nun ebenfalls die darin noch enthaltene Säure abgeschieden werden, was jedoch nicht unmittelbar durch Zusatz einer starken Säure geschehen darf, weil sich sonst leicht etwas vom Aether der fetten Säure bilden könnte, der den Schmelzpunkt derselben wesentlich erniedrigen würde. Ja es kann diese Flüssigkeit schon eine Spur des Aethers enthalten; denn es ist mehrfach beobachtet worden, dass in einer Flüssigkeit, welche neben fetter Säure und Alkohol noch eine andere stärkere Säure enthielt, beim allmäligen Verdunsten an der Luft sich zwei übereinanderstehende flüssige Schichten bildeten, von denen die obere wesentlich der Aether der fetten Säure war. Wollte man daher die alkoholische, Essigsäure enthaltende Lösung der fetten Säure mit Wasser verdünnen, dann den Alkohol durch Kochen entfernen und nun durch mehr Säurezusatz die fette Säure vollständig von der Basis, die noch in dieser Flüssigkeit enthalten ist, abscheiden, so würde die so erhaltene Säure einen zu niedrigen Schmelzpunkt besitzen. Man muss daher den etwa schon gebildeten Aether wieder zersetzen, ehe man die fette Säure abscheidet. Zu dem Ende neutralisirt man die alkoholische Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, fügt etwas kaustisches Natron oder Kali hinzu und kocht nun ohne Wasserzusatz einige Zeit. Dann setzt man allmälig Wasser hinzu und kocht so lange,

bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Alkohol riecht. Nun endlich zersetzt man die Lösung durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und prüft den Schmelzpunkt der als vollkommen klare Flüssigkeit abgesonderten Säure.

Findet man den Schmelzpunkt beider Säureportionen unter sich gleich und auch mit dem übereinstimmend, den die Säure vor der partiellen Fällung besass, so kann man von der Reinheit derselben überzeugt sein. Im anderen Falle ist ihre Unreinheit erwiesen.

Diese Methode hat man jedesmal anzuwenden, sobald man nach dem eben angegebenen Verfahren ein Fett von constantem Schmelzpunkte erhalten hat, und erst wenn hierbei die Fettsäure sich wie eine einfache verhält, darf man sie der Analyse unterwerfen.

In allen vor Heintz ausgeführten Arbeiten nahm man den constanten Schmelzpunkt einer Fettsäure als Kennzeichen der erreichten vollständigen Einfachheit oder Reinheit derselben an.

Gottlieb hatte indessen bei der sogenannten Margarinsäure (ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure, Heintz), deren Schmelzpunkt bei 60° liegen sollte, gefunden, dass, wenn man sie mit etwas Stearinsäure, deren Schmelzpunkt 69,2° ist, mischt, kein höherer Schmelzpunkt bei dem Gemenge gefunden wird, wie man erwarten konnte, sondern ein weit unter 60° liegender.

Dieses eigenthümliche Verhalten hat Heintz weiter verfolgt, und es haben sich dabei mehrere sehr merkwürdige und bei Untersuchungen von Fetten nutzbare Thatsachen ergeben; es stellte sich heraus, dass die Beobachtung der Art und Weise, wie ein Gemenge von zwei Fettsäuren erstarrt, und die Bestimmung des Schmelzpunktes wesentliche Anhaltepunkte zur Bestimmung der darin enthaltenen Fettsäuren liefert.

Wenn man z. B. zu Stearinsäure, die bei 69,2° schmilzt, nach und nach immer mehr Palmitinsäure von 62° Schmelzpunkt hinzumischt, so ändern sich die Schmelzpunkte. Zuerst sinkt der Schmelzpunkt, und zwar weit unter den der Palmitinsäure selbst hinab. Das Säuregemenge zeigt beim Erstarren immer weniger deutlich krystallinisches Gefüge (wird schuppig-krystallinisch). Dieses Ansehen ändert sich allmälig wieder, so dass Säuregemische von 56—57° Schmelzpunkt schön blättrig krystallinisch erstarren. Bei weiterem Zusatze von Palmitinsäure sinkt der Schmelzpunkt noch weiter, die Mischung erstarrt wieder unkrystallinischer, bis der Schmelzpunkt auf 55° gesunken ist. Von hier an steigt der Schmelzpunkt bei fernerem Zusatze von Palmitinsäure wieder, ohne dass anfänglich die Krystallisationsfähigkeit der Mischung grösser würde. Erst wenn der Schmelzpunkt dadurch gegen 58° gestiegen ist, beginnt die nadelförmige Absonderung der Palmitinsäure, die bei einem Schmelzpunkte von 60° ihre höchste Vollkommenheit erreicht hat, worauf sie bei noch fernerem Zusatze von Palmitinsäure wieder schwächer wird, und so allmälig in die Erstarrungsform der reinen Palmitinsäure übergeht.

Diese Erscheinungen der Abhängigkeit der Krystallisation vom Schmelzpunkte erklärt Heintz folgendermaassen:

Hat man z. B. ein Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure von 56° Schmelzpunkt, so kann dieses als ein Lösungsmittel der darin ent-

haltenen Säuren angesehen werden. Offenbar wird nun aus einem Fluidum, das bei 56° noch flüssig ist, ein bei 69° erstarrendes, wie die Stearinsäure, leichter krystallinisch sich ausscheiden, als aus seiner eigenen Verflüssigung.

Dasselbe gilt für Palmitinsäure: aus Gemischen von Palmitinsäure und Stearinsäure, die leichter schmelzen und folglich langsamer erstarren als Palmitinsäure, wird die Palmitinsäure im Erstarren krystallinischer hervortreten als aus ihrer eigenen Verflüssigung.

Ebenso verhalten hich überhaupt die höheren Fettsäuren. Heintz hat für die 4 Fettsäuren

Laurinsäure $C_{24}H_{24}O_4$,
Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$,
Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$,
Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$,

die folgende Tabelle entworfen, welche die oben besprochenen Gesetze weiter darlegt und bei Untersuchungen, wie unten angegeben, benutzt werden kann. In dieser Tabelle sind für vorstehende 4 Säuren folgende Abkürzungen gesetzt:

Laurs. = Laurinsäure, Palms. = Palmitinsäure,
Myrs. = Myristinsäure, Strs. = Stearinsäure.

Schmelzpunkt.	Zusammensetzung der Mischung.	Art zu erstarren.
69,2° C.	Stearinsäure (rein)	schuppig krystallinisch
67,2	90 Th. Strs. und 10 Th. Palms.	do. do.
67,1	90 „ „ „ 10 „ Myrs.	do. do.
67,0	90 „ „ „ 10 „ Laurs.	do. do.
65,3	80 „ „ „ 20 „ Palms.	fein nadelig krystallinisch
65,0	80 „ „ „ 20 „ Myrs.	schuppig krystallinisch
64,7	80 „ „ „ 20 „ Laurs.	do. do.
62,9	70 „ „ „ 30 „ Palms.	fein nadelig krystallinisch
62,8	70 „ „ „ 30 „ Myrs.	merklich schuppig krystallinisch
62,0	70 „ „ „ 30 „ Laurs.	nicht sehr deutlich schuppig krystallinisch
62,0	Palmitinsäure (rein)	schuppig krystallinisch
60,3	60 Th. Strs. und 40 Th. Myrs.	unkrystallinisch, höckerig
60,1	90 „ Palms. „ 10 „ Strs.	schön grossnadelig krystallinisch
60,1	90 „ „ „ 10 „ Myrs.	schuppig krystallinisch
59,8	60 „ Strs. „ 40 „ „	beginnende schuppige Krystallisation
59,8	90 „ Palms. „ 10 „ Laurs.	deutlich schuppig krystallinisch
59,0	60 „ Strs. „ 40 „ „	körnig krystallinisch
59,0	80 „ Palms. „ 20 „ Myrs.	Uebergang von schuppiger in fein nadelige Krystallisation
57,5	20 „ Strs. „ 80 „ Palms.	sehr undeutlich nadelig
57,4	80 „ Palms. „ 20 „ Laurs.	nicht ganz deutlich schuppig krystallinisch
56,6	50 „ Strs. „ 50 „ Palms.	grossblätterig krystallinisch
56,3	40 „ „ „ 60 „ „	do. do.

Schmelz-punkt.	Zusammensetzung der Mischung.	Art zu erstarren.
55,8 C.	50 Th. Strs. und 50 Th. Laurs.	fast unkrystallinisch, schwach körnig
55,6	35 „ „ „ 65 „ Palms.	unkrystallinisch, wellig, glänzend
55,2	32,5 „ „ 67,5 „	do. do. do.
55,1	30 „ „ „ 70 „ „	unkrystallinisch, wellig, glanzlos
54,9	70 „ Palms. „ 30 „ Myrs.	äussterst fein nadelig
54,5	50 „ Strs. „ 50 „ „	unkrystallinisch, opak
54,5	70 „ Palms. „ 30 „ Laurs.	ziemlich deutlich schuppig krystallinisch
53,8	Myristinsäure (rein)	schuppig krystallinisch
51,8	10 Th. Palms. und 90 Th. Myrs.	in langen Nadeln krystallisirt
51,8	90 „ Myrs. „ 10 „ Laurs.	schuppig krystallinisch
51,7	10 „ Strs. „ 90 „ Myrs.	unkrystallinisch, opak
51,5	60 „ Palms. „ 40 „ „	unkrystallinisch, höckerig
51,2	60 „ „ „ 40 „ Laurs.	körnig, undeutlich schuppig krystallinisch
50,8	40 „ Strs. „ 60 „ „	unkrystallinisch, warzig
50,4	40 „ „ „ 60 „ Myrs.	schön grossblätterig krystallinisch
49,6	80 „ Myrs. „ 20 „ Laurs.	krystallinisch, doch weder deutlich schuppig, noch deutlich nadelig
49,5	20 „ Palms. „ 80 „ Myrs.	unkrystallinisch
48,2	30 „ Strs. „ 70 „ „	blätterig krystallinisch
47,8	50 „ Palms. „ 50 „ „	grossblätterig krystallinisch
47,8	20 „ Strs. „ 80 „ „	undeutlich krystallinisch
47,0	40 „ Palms. „ 60 „ „	undeutlich blätterig
47,0	50 „ „ „ 50 „ Laurs.	fast ganz unkrystallinisch
46,7	70 „ Myrs. „ 30 „ „	krystallinisch, doch weder deutlich schuppig, noch deutlich nadelig
46,5	35 „ Palms. „ 65 „ Myrs.	unkrystallinisch, opak
46,2	30 „ „ „ 70 „ „	do. do.
43,6	Laurinsäure (rein)	schuppig krystallinisch
43,4	30 Th. Strs. und 70 Th. Laurs.	kleine glänzende körnige Krystalle
43,0	60 „ Myrs. „ 40 „ „	unkrystallinisch, einige glänzende Stellen bilden sich auf der Oberfläche
41,5	10 „ Strs. „ 90 „ „	unkrystallinisch
41,5	10 „ Palms. „ 90 „ „	do.
41,3	10 „ Myrs. „ 90 „ „	nadelig krystallisirt
40,1	40 „ Palms. „ 60 „ „	schön grossblätterig krystallinisch
38,5	20 „ Myrs. „ 80 „ „	unkrystallinisch, wellig
38,5	20 „ Strs. „ 80 „ „	unkrystallinisch, warzenförmig
38,3	30 „ Palms. „ 70 „ „	kleinblätterig, krystallinisch
37,4	50 „ Myrs. „ 50 „ „	grossblätterig, krystallinisch
37,1	20 „ Palms. „ 80 „ „	undeutlich, fein krystallinisch
36,7	40 „ Myrs. „ 60 „ „	unkrystallinisch, einige glänzende Stellen werden sichtbar
35,1	30 „ „ „ 70 „ „	unkrystallinisch, wellig

Hat man nun ein Säuregemisch durch partielle Fällung und durch Umkrystallisiren aus Alkohol so weit gereinigt, dass man sicher sein kann, in demselben nicht mehr als zwei der fetten Säuren zu haben, so

bestimmt man den Schmelzpunkt desselben und beobachtet die Erstarrungsform. Darauf sieht man in der Tabelle nach, welches Säuregemisch dem untersuchten in beiden Punkten am nächsten kommt. Nun krystallisirt man noch mehrmals um, indem man jedesmal von Neuem den Schmelzpunkt und die Erstarrungsform beobachtet. Jedesmal sieht man von Neuem in der Tabelle nach, ob Mischungen der Säuren, die man nach dem ersten Versuche in der untersuchten Substanz vermuthet, Mischungen liefern können von dem Schmelzpunkte und der Erstarrungsform, die man beobachtet hat. Ist dies der Fall, und zeigt sich dabei, dass die Veränderungen, die durch das Umkrystallisiren in dem Gemische hervorgebracht werden, dem Umstande entsprechen, dass, wenn nicht die schwerer schmelzende Säure, die damit auch stets die schwerer in Alkohol lösliche ist, in nur äusserst geringer Menge vorhanden ist, der Gehalt des Gemisches an dieser zunimmt, der Gehalt desselben an der leichter schmelzbaren aber nur dann, wenn sie sehr stark vorwaltet, so kann man mit ziemlicher Gewissheit schliessen, dass das untersuchte Säuregemisch eben aus jenen zwei Säuren bestehe.

Mit Hülfe dieser Methoden hat Heintz nachgewiesen, dass

Das Menschenfett besteht aus Glycerin und viel Oleinsäure, viel Palmitinsäure und weniger Stearinsäure.

Das Hammelfett besteht aus Glycerin und vorwaltend Stearinsäure, weniger Palmitinsäure und weniger Oleinsäure.

Der Rindstalg besteht aus Glycerin und denselben Säuren. Die Mengen Palmitinsäure und Stearinsäure stehen in der Mitte zwischen denen der beiden vorigen, Olein ist ungefähr so viel wie im Hammelfette vorhanden.

Die Kuhbutter besteht in Glyceriden der Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Butinsäure ($C_{40}H_{40}O_2$)? Diese machen den festen Theil des Butterfettes aus. Ausserdem, wie aus den früheren Untersuchungen von Chevreul und späteren von Lerch hervorgeht, enthält die Kuhbutter noch Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, und Caprinsäure.

Alle vorhin beschriebenen Fette sind Glyceride.

Der Wallrath schliesst sich den Fetten eng an, auch diese Fettart ist ein ätherartiger Körper, ist aber von denselben darin wesentlich verschieden, dass hier statt des dreiatomigen in Wasser löslichen Glycerins andere einatomige Alkohole der Methylreihe erscheinen und zwar nicht die niederen, sondern höheren in Wasser unlöslichen Glieder.

Heintz wies nach, dass die fetten Säuren des Wallraths, Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurostearinsäure sind.

Der durch Kali bei der Abscheidung dieser Säuren sich abscheidende Alkohol war schon von Chevreul beobachtet und Aethal benannt.

Heintz erhitzte das Aethal mit Kalikalk und erhielt dabei dieselben vier Säuren, die bei der Verseifung mit Kali oder Natron vom Aethal Chevreul's abgeschieden werden, nämlich

Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$,	Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$,
Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$,	Laurinsäure $C_{24}H_{24}O_4$.

Da nun die einatomigen Alkohole (s. Darstellung der Säuren aus Alkoholen S. 35 unten. S. 200 Nro. 4) bei dem Erhitzen mit Natronkalk in Säuren von demselben Kohlenstoffgehalte übergehen, die sich in ihrer Zusammensetzung vom Alkohol darin unterscheiden, dass sie statt O_2 vier At. Sauerstoff und H_2 weniger als der Alkohol enthalten, und in der That die Bildung obiger vier Säuren unter Wasserstoffentwicklung statthat, so schliesst Heintz, kann Aethal nicht ein einfacher Alkohol sein, es muss vielmehr in einem Gemenge von vier den obigen Säuren entsprechenden Alkoholen bestehen. Die Relationen sind mit den von Heintz für diese Alkohole festgesetzten Namen folgende:

Lethal	$C_{24}H_{26}O_2$	giebt	Laurinsäure	$C_{24}H_{24}O_4$,
Methal	$C_{28}H_{30}O_2$	„	Myristinsäure	$C_{28}H_{28}O_4$,
Aethal	$C_{32}H_{34}O_2$	„	Palmitinsäure	$C_{32}H_{32}O_4$,
Stethal	$C_{36}H_{38}O_2$	„	Stearinsäure	$C_{36}H_{36}O_4$.

Das Vorstehende enthält die allgemein anwendbaren Regeln für eine Untersuchung der Fette. In den Abhandlungen von Heintz findet man Weiteres über die Gewinnung, Eigenschaften, Trennung der einzelnen Säuren der Fette.

An den Wallrath schliessen sich dann die Wachsarten eng an. Sie sind wie der Wallrath ätherartige den Fetten verwandte Körper, die nicht das Radical des Glycerins, sondern das eines anderen festen Alkohols enthalten.

Das *Chinesische Wachs* ist der *Cerotinsäure-Ceryläther* $\left.\begin{matrix}C_{54}H_{53}O_2\\C_{54}H_{55}\end{matrix}\right\}O_2$, also ein Salz der Cerotinsäure $C_{54}H_{54}O_4$ mit dem Radicale des Cerylalkohols $C_{54}H_{56}O_2$. Dieses Wachs zerlegt sich beim Schmelzen mit Kalihydrat in diesen Alkohol und jene Säure.

Der *Theil des Bienenwachses*, der beim Kochen desselben mit absolutem Alkohol zurückbleibt, das Myricin, ist Palmitinsäure-Myricyläther $\left.\begin{matrix}C_{32}H_{31}O_2\\C_{60}H_{61}\end{matrix}\right\}O_2$, also das Salz der Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ mit dem Radicale des Myricicylalkohols $C_{60}H_{62}O_2$. Durch Schmelzen des Myricins mit Kalihydrat zerlegt sich dasselbe in Palmitinsäure und Myricylalkohol. Der in Weingeist lösliche Theil des Bienenwachses ist Cerotinsäure.

Das in Vorstehendem beschriebene Verfahren der Zerlegung der Fette des Wallrathes und der Wachsarten ist die sogenannte Verseifung derselben. Diese Zersetzung beruht darauf, dass die Fette (man vergleiche hinsichtlich ihrer Constitution oben S. 214 Aether) die Elemente des Wassers binden und fettsaures Kali und Glycerin oder einen anderen Alkohol abscheiden. Es sei über diesen Process noch Folgendes bemerkt:

Der Verseifungsprocess der Fette ist lange bekannt. Die Bleipflaster bereitung ist nichts Anderes, als ein solcher Verseifungsprocess, und hierbei wurde gerade das Glycerin (s. S. 232) entdeckt, dessen alkoholähnliche Natur mit der Darstellung der Glycerinschwefelsäure von Pelouze 1845 deutlicher hervortrat, bis die Arbeiten von Berthelot

(s. oben S. 212 Glyceride) dieses unzweifelhaft erwiesen und in dem Glycerin den ersten dreiatomigen Alkohol uns kennen lehrten.

Die Verseifung der Fette geschieht am leichtesten durch die stärksten Basen Kali, Natron, Kalk, Baryt; unvollständig durch Ammoniak; langsam, aber vollständig durch Bleioxyd.

Sie geschieht — und dieses Verfahren hat man in neuerer Zeit fabrikmässig angewandt — durch überhitzten Wasserdampf, und durch Wasserdampf von 3—4 Atmosphärendruck. Noch leichter nach Pelouze, wenn man eine geringe Menge starker Basen zugleich mit anwendet, indem man Fette mit Wasser und viel weniger Kalk, als zum Binden der Fettsäuren erforderlich ist, im Hochdruckdampfkessel einer Temperatur von 121°, 134° und noch höheren aussetzt, wobei der Dampf circa 2, 3 und mehr Atmosphären Spannung hat.

Die Spaltung der Fette wird ferner bedingt durch organische Materien, welche in den ölhaltigen Samen von Natur enthalten sind; hierauf beruht das Ranzigwerden der Fette (Pelouze). Pelouze hat auch (*Compt. rend. T. XLII. p. 1081. Centralbl. 1856. S. 619*) nachgewiesen, dass Fette durch wasserfreie Oxyde zerlegt werden können. Da nun alle Fette die Summe der Elemente vom Glycerin + denen der Säuren — Wasser enthalten, so muss hierbei eine tiefere Zersetzung des Glycerins statthaben.

Einige andere allgemeinere Behandlungsmethoden der Fette, von deren Anwendung man unter Umständen auch einen oder den anderen Vortheil ziehen kann, sind noch die folgenden, mit denen wir diesen Abschnitt beschliessen.

Bromiren der Fette. Ich habe nach der oben (S. 79) angegebenen Methode mehrere Fette bromirt. Dabei zeigt sich, dass verschiedene Fette verschiedene Mengen Brom, und dieses ohne Austritt von Wasserstoff aufnehmen, während dasselbe Fett, immer dieselbe Menge Brom aufnimmt. Es fehlt, um hiervon wesentlichen Nutzen ziehen zu können, noch ein Verbindungsglied, nämlich die Bestimmung der Brommengen, welche reine Fette, reines Olein, Stearin etc. aufnehmen. Wenn man diese einmal kennt, so kann aus der Bestimmung des Broms nach der von mir angegebenen Methode ein Schluss auf die Natur der Fettgemische gezogen werden.

Chloriren und Iodiren haben zu keinem erspriesslichen Resultate geführt.

Behandlung der Fette mit salpetriger Säure und Salpetersäure. Die salpetrige Säure zeigt das sehr merkwürdige Verhalten, dass ihre Dämpfe, wenn man sie in Oele leitet, das flüssige Olein in das feste damit isomere Elaidin umwandeln.

Kocht man die Fette mit concentrirter Salpetersäure anhaltend, so liefern sie die Glieder der Bernsteinsäurereihe (s. oben S. 203), von der Bernsteinsäure an bis zur Sebacylsäure hinauf.

Behandlung der Fette mit Schwefelsäure. Schwefelsäurehydrat in geringer Menge mit Fetten gemischt, giebt eine homogene Masse. Dabei findet eine ähnliche Zerlegung, wie durch Alkalien bei

der Verseifung statt. Das Glycerin tritt an die Schwefelsäure und bildet Glycerinschwefelsäure, und die fetten Säuren scheiden sich aus. Mischt man viel Schwefelsäure, etwa das doppelte Volum zu 1 Vol. Oel, so bildet sich Glycerinschwefelsäure, und die fetten Säuren treten mit Schwefelsäure zu Körpern zusammen, welche durch Wasser zerlegt werden, und dann eigenthümliche neue Fettsäuren darstellen. Fremy beschrieb als solche Körper Metamargarinsäure, Hydromargaritinsäure, Metoleinsäure, Hydroleinsäure, welche noch genauer zu untersuchen sind.

Trockne Destillation der Fette. Bei etwa 300° und darüber sieden die Fette, alle werden dabei zersetzt. Die Zersetzungsproducte sind Abkömmlinge zweierlei Art:

1) Vom Glycerin, das sich dabei in Akrolein zersetzt, einen Körper, der sich durch seinen furchtbaren Geruch und seine die Augen angreifenden Eigenschaften unter den übrigen Producten hinlänglich bemerklich macht.

2) Von den fetten Säuren. Charakteristisch ist für Olein sein Uebergang in die in Wasser lösliche und krystallisirbare Sebacylsäure (Fettsäure). Einige der höheren Fettsäuren, wie Stearinsäure, destilliren zum Theil unverändert oder in nächstliegende niedere Glieder verwandelt über. Unter allen Umständen erscheinen dabei Kohlenwasserstoffe der Methylenreihe ($C_{2n}H_{2n}$).

Einige Fette geben bei der trocknen Destillation besondere Producte, ebenso wenn man ihre Seifen trocken destillirt. Das Ricinusöl verhält sich so; man vergleiche darüber die Arbeiten von Tilley, Bouis, Limpricht, Bussy, Staedeler u. A.

II. ABSCHNITT. ANHYDRIDE VOM TYPUS $\left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}O_{2n}$.

Alle bis jetzt behannten Anhydride sind durch wahre Darstellungsmethoden gewonnen worden. Wir kennen sowohl Anhydride, die den unorganischen Säuren entsprechen, als auch solche, welche organischen Säuren correspodiren. Die unorganischen Anhydride oder die sogenannten wasserfreien Säuren der unorganischen Chemie sind Producte directer Oxydationen von Elementen. Die organischen Anhydride enthalten statt der säurebildenden Elemente sauerstoffhaltige Radicale.

1) Einatomige vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ abzuleitende Anhydride.

Körper, welche beim Zusammentreffen mit Wasser, oder bei der Behandlung mit starken Basen in einatomige Säuren oder deren Salze übergehen. Es folgen hier zunächst die unorganischen Anhydride.

Das Anhydrid der unterchlorigen Säure $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 = Cl_2O_2$ erhält man durch Zusammenbringen von trocknem Quecksilberoxyd mit

Chlor. Man füllt eine Flasche mit trocknem Chlorgas und setzt dann ein unten zugeschmolzenes Glasrohr hinein, das zu $^2/_3$ mit Quecksilberoxyd und oben mit trocknem Sand gefüllt ist. Man neigt dann die Flasche und schüttelt, so dass Sand und Quecksilberoxyd aus dem Rohre herausfallen. In einigen Augenblicken ist das Chlorgas entfärbt und auf die Hälfte seines Volums zu unterchloriger Säure verdichtet. GAY-LUSSAC. Bei —20⁰ bildet die unterchlorige Säure eine gelbe Flüssigkeit. PELOUZE.

Das Anhydrid der chlorigen Säure $\left.\begin{matrix}ClO_2\\ClO_2\end{matrix}\right\}O_2 = Cl_2O_6$, ist das tiefgrüngelbe Gas, dessen Darstellung schon oben bei der der chlorigen Säure angegeben ist.

Iodsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}IO_4\\IO_4\end{matrix}\right\}O_2 = I_2O_{10}$, entsteht bei der Oxydation des Iods durch Chloroxyd, indem man dieses gasförmig über Iod hinleitet und letzteres erwärmt, bis das gleichzeitig entstandene Chloriod verflüchtigt ist. Oder man bereitet erst Iodsäure, z. B. durch Kochen von Iod mit Salpetersäure, dunstet ein, und entwässert die Säure durch Eintrocknen, wobei das Iodsäureanhydrid krystallisirt erhalten wird.

Ueberiodsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}IO_6\\IO_6\end{matrix}\right\}O_2 = I_2O_{14}$, erhält man durch Entwässern der krystallisirten Ueberiodsäure durch Austrocknen bei 160⁰.

An diese durch Oxydation von Metalloiden entstehenden Anhydride sind dann noch diejenigen höheren Metalloxyde anzureihen, welche mit Basen unter geeigneten Bedingungen, sei es beim Zusammenschmelzen oder Kochen mit den Lösungen starker Basen, sich wie einatomige Säuren verhalten.

Zur Darstellung der Anhydride von Säuren zusammengesetzter Radicale haben wir die folgenden allgemeinen Methoden von GERHARDT.

a) Darstellung der Anhydride mittels der Chloride der organischen Radicale. GERHARDT 1852. Man stellt zunächst ein wasserfreies Salz der organischen Säure dar und bringt dieses mit der Chlorverbindung ihres Radicals zusammen. GERHARDT erhielt auf diesem Wege zuerst die wasserfreie Essigsäure und die wasserfreie Benzoesäure, indem er Chloracetyl $C_4H_3O_2Cl$, Chlorbenzoyl $C_{14}H_5O_2Cl$ mit den trocknen Kali-, Natronsalzen der entsprechenden Säuren zusammenbrachte, und zugleich stellte er auf demselben Wege die gemischten Anhydride, d. h. wasserfreie Säuren mit zwei verschiedenen Radicalen dar. Die folgenden Gleichungen geben weitere Beispiele zu dem, was schon S. 71 über diese Methode angegeben worden ist.

Chloracetyl. Essigs. Kali. Essigsäureanhydrid.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorbenzoyl. Benzoes. Natron. Benzoesäureanhydrid.

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$ GERHARDT 1852.

Chloracetyl.		Benzoes. Natron.		Benzoeessigsäure-Anhydrid.			
$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$	+	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2$	=	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$	+	$\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$	Gerhardt 1852.
Chlorvalerianyl.		Valerians. Kali.		Valeriansäure-Anhydrid.			
$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$	+	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2$	=	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_{10}H_9O_2\end{matrix}\right\}O_2$	+	$\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$	Gerhardt u. Chiozza 1852.
Chlorbenzoyl.		Valerians. Kali.		Valeriansäure-Benzoesäureanhydrid.			
$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$	+	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2$	=	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{10}H_9O_2\end{matrix}\right\}O_2$	+	$\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$	Gerhardt u. Chiozza 1852.
Chlorcapronyl.		Caprons. Kali.		Capronsäure-Anhydrid.			
$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$	+	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2$	=	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}O_2\\C_{12}H_{11}O_2\end{matrix}\right\}O_2$	+	$\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$	Chiozza 1853.
Chlorangelicyl.		Angelicas. Kali.		Angelicasäure-Anhydrid.			
$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$	+	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2$	=	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7O_2\\C_{10}H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$	+	$\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$	Chiozza 1853.

b) Darstellung der Anhydride mittels Phosphoroxychlorid, Phosphorchlorid, nach Gerhardt und Chiozza 1853. Dieses Verfahren ist nur eine Modification des vorigen.

Es ist nämlich nicht nothwendig, das Chlorid des organischen Radicals erst für sich zu bereiten, man kann vielmehr die trocknen Salze direct mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorsuperchlorid behandeln. So erhält man z. B. durch Zusammenbringen von 6 Aeq. trocknem önanthylsauren Kali mit 1 Aeq. Phosphoroxychlorid die wasserfreie Oenanthylsäure.

Phosphoroxychlorid. Oenanthylsäureanhydrid.

$$PO_2Cl_3 + 6\left.\begin{matrix}C_{14}H_{13}O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 = 3\left.\begin{matrix}C_{14}H_{13}O_2\\C_{14}H_{13}O_2\end{matrix}\right\}O_2 + 3\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\} + PO_5, 3KO.$$

2) Zweiatomige vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ abzuleitende Anhydride.

Hierher gehören zuerst folgende unorganische Anhydride, von denen die unter I. aufgeführten ohne Weiteres beim Verbrennen der Metalloide entstehen. Die unter II. aufgeführten erhält man durch Entwässern der den Anhydriden entsprechenden Säuren. Das Anhydrid der Selensäure und Tellursäure wird durch vollkommenes Austrocknen dieser beiden Säuren in fester Form erhalten. Das Anhydrid der Schwefelsäure gewinnt man durch gelindes Erhitzen der nordhäuser Schwefelsäure in der Retorte, indem man den dabei übergehenden Dampf in einer stark abgekühlten Vorlage auffängt. Es condensirt sich darin zu einer schneeweissen aus asbestartigen Fasern bestehenden Masse, die, wenn man

sie in Wasser wirft, sich heftig erhitzt, so dass das Wasser explosionsartig umhergeschleudert wird. Die erwähnten Anhydride sind folgende:

I.		II.	
A. der schwefligen Säure	$\left.\begin{matrix}S_2O_2\\S_2O_2\end{matrix}\right\}O_4$,	A. der Schwefelsäure	$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_4$,
A. der selenigen Säure	$\left.\begin{matrix}Se_2O_2\\Se_2O_2\end{matrix}\right\}O_4$,	A. der Selensäre	$\left.\begin{matrix}Se_2O_4\\Se_2O_4\end{matrix}\right\}O_4$,
A. der tellurigen Säure	$\left.\begin{matrix}Te_2O_2\\Te_2O_2\end{matrix}\right\}O_4$,	A. der Tellursäure	$\left.\begin{matrix}Te_2O_4\\Te_2O_4\end{matrix}\right\}O_4$
A. der Kohlensäure	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_4$,		

Diesen Anhydriden der unorganischen Säuren sind dann noch diejenigen höheren entwässerten Metalloxyde beizuzählen, welche beim Zusammenschmelzen mit starken Basen oder beim Auflösen derselben oder ihrer Hydrate in den Lösungen der Alkalien sich wie zweiatomige Säuren verhalten. Etwa Titansäure, Tantalsäure, Niobsäure, Zinnoxyd?

Die Anhydride der zweibasischen Säuren mit zusammengesetztem Radicale sind durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die Säure nach dem Verfahren von Gerhardt (S. 71) und auch durch Entwässern der Säure erhalten. Die Entwässerung gelingt bisweilen durch blosses Erhitzen der Säure auf eine geeignete Temperatur, häufiger noch dadurch, dass man die Säure mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt.

Das Bernsteinsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\C_8H_4O_4\end{matrix}\right\}O_4$ z. B. erhält man, wenn die wasserhaltige

Bernsteinsäure $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

mit Phosphorsäureanhydrid destillirt wird. Dabei geht letzteres Anhydrid in Säure und die Bernsteinsäure in das Anhydrid über.

$$2.\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 - 2.\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\C_8H_4O_4\end{matrix}\right\}O_4.$$

Die Reaction des Phosphorsuperchlorids auf Bernsteinsäure ist:

$$2.\left.\begin{matrix}PCl_2\\Cl_3\end{matrix}\right\} + 2.\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\C_8H_4O_4\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}PO_2\\Cl_3\end{matrix}\right\} + 4.\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Das β Lactid oder Milchsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\C_6H_4O_2\end{matrix}\right\}O_4$ entsteht wenn man Milchsäure weit genug erhitzt. Zuerst giebt die Milchsäure $C_6H_6O_6$ bei etwa 130—140° nur Wasser ab, und verwandelt sich dadurch in das α Milchsäureanhydrid $C_{12}H_{10}O_{10}$. Dieses geht dann bei weiterem Erhitzen in das eigentliche Anhydrid über. Die Reaction ist übrigens nicht rein, man erhält ausser dem β Anhydride noch Zersetzungsproducte der Milchsäure, nämlich Aldehyd, und Citraconsäure. (Engelhardt).

3) Dreiatomige vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ abzuleitende Anhydride.

Alle folgenden Anhydride werden beim Verbrennen von Metalloiden in trockner Luft oder Sauerstoff und einige derselben auch durch Ent-

wässern der entsprechenden Säuren erhalten. Das Anhydrid der Phosphorsäure erhält man beim Verbrennen des Phosphors bei Gegenwart einer ausreichenden Menge von Sauerstoff. Das Anhydrid der phosphorigen Säure bildet sich, wenn man Phosphor in engen Glasröhren verbrennt und dabei trockne Luft spärlich hinzutreten lässt. Das Anhydrid der Borsäure kann man durch Schmelzen der wasserhaltigen Borsäure erhalten, und ebenso können die Anhydride der Kieselsäure, Antimonsäure, der arsenigen Säure und Arsensäure durch völliges Entwässern der Säuren in der Wärme gewonnen werden. Die dreiatomigen Anhydride sind folgende:

Borsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}B\\B\end{matrix}\right\}O_6$,	Phosphorigsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}P\\P\end{matrix}\right\}O_6$,
Kieselsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}Si\\Si\end{matrix}\right\}O_6$,	Arsenigsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right\}O_6$,
Antimonsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}SbO_2\\SbO_2\end{matrix}\right\}O_6$,	Phosphorsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}PO_2\\PO_2\end{matrix}\right\}O_6$,

Arsensäureanhydrid $\left.\begin{matrix}AsO_2\\AsO_2\end{matrix}\right\}O_6$.

Diesen Anhydriden der Säuren von Metalloïden sind dann noch diejenigen höheren entwässerten Metalloxyde beizuzählen, die beim Schmelzen mit Basen oder zu den Lösungen der Alkalien wie dreiatomige Säuren sich verhalten.

Methoden zur Darstellung der Anhydride dreiatomiger Säuren zusammengesetzter Radicale sind bis jetzt nicht vorhanden.

III. ABSCHNITT. ALKOHOLE ODER OXYDHYDRATE VOM TYPUS $\left.\begin{matrix}\alpha H_n\\\beta H_n\end{matrix}\right\}O_{2n}$.

Die bis jetzt genauer untersuchten Alkohole sind ein-, zwei- und dreiatomig. Die Typen derselben werden also aus dem vorstehenden allgemeinen Symbole der Reihe nach erhalten, wenn man für n die Zahlen 1, 2, und 3 in dasselbe einsetzt. Die unorganischen hierher gehörigen Verbindungen hat man bisher nur seltener Alkohole genannt, man fasst sie gewöhnlich unter der Benennung Oxydhydrate zusammen. Die organischen Oxydhydrate dagegen führten den Namen Alkohole schon zu einer Zeit, wo ihre Natur noch nicht so weit erforscht war, um diesen Körpern einen bestimmten Platz im Systeme anweisen zu können.

Die dualistische Theorie erkannte die Constitution der schon in der älteren Chemie mit dem Namen Alkohole bezeichneten Körper zuerst. So wie diese Theorie mit der Feststellung der Radicale begann, und die organische Chemie nach denselben Principien zu behandeln suchte, welche in der unorganischen sich bereits Geltung verschafft hatten, mussten die Begriffe von Oxyden und Oxydhydraten solcher Radicale entstehen, da man ja die Radicale selbst als zusammengesetzte, die allgemeinen Functionen der Metalle verrichtende Atomgruppen ansah.

So verschieden nun auch dem dualistischen Systeme gegenüber der Standpunkt ist, von dem die Chemiker ausgingen, welche den aus der Substitutionstheorie zuerst fliessenden und später bis zur Lehre von den Typen entwickelten Grundsätzen folgten, so kommen beide Theorien heutzutage doch darin vollständig überein, dass die Alkohole der organischen Chemie in ihrer Constitution und ihren chemischen Functionen den Oxydhydraten der unorganischen Chemie sich anschliessen. Somit sieht man denn auch hier den früher gemachten Unterschied zwischen organischer und unorganischer Chemie schwinden und man braucht es dann nur einmal auszusprechen, dass Alkohole und Oxydhydrate dasselbe bedeuten. Es giebt dann Alkohole, deren Radicale einfache Grundstoffe, Metalle, sind, und andere, deren Radicale in einem Complex von Elementen bestehen, der wie ein zusammengesetztes Metall sich ansehen lässt. Die in diesem Abschnitte figurirenden, den Metallen vergleichbaren Atomcomplexe sind alle sauerstofffreie, und werden positive Radicale genannt.

A. Darstellungsmethoden.

Zunächst sollen hier die Methoden zur Darstellung der Metalloxydhydrate kurz berührt werden, die der zusammengesetzten Radicale folgen ihnen nach, so dass in diesem Abschnitte im Grunde dieselbe Ordnung wie in den beiden vorigen Abschnitten befolgt wird. Dabei sind die Methoden in der Reihenfolge aufgezählt, dass sie der Ordnung der Alkohole selbst unterworfen erscheinen.

1) Einatomige (einsäurige) vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ abzuleitende Oxydhydrate oder Alkohole.

a) Hierher gehören zuerst die Oxydhydrate der Alkalien, also die vom Kalium, Natrium, Lithium.

Kalihydrat.	Natronhydrat.	Lithionhydrat.
$\left.\begin{matrix}\alpha H\\K\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\alpha H\\Na\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\alpha H\\Li\end{matrix}\right\}O_2$

Man erhält diese Hydrate, indem man den kohlensauren Salzen des Kalis, Natrons, Lithions die Kohlensäure durch überschüssigen Kalk entzieht, die Lösung eindunstet und den Rückstand schmilzt. Sie gehen in höherer Temperatur nicht in wasserfreies Oxyd (Aether) über. Alle diese Oxydhydrate sind in Wasser löslich, das des Lithions aber viel schwerer als die des Kali's und Natrons.

Wirft man eine Natriumkugel auf einen auf einer glatten Unterlage ausgebreiteten mit einer dünnen Wasserschicht übergossenen Bogen Fliesspapier, so kommt die Kugel ins Rotiren, sie erhitzt sich heftig, entwickelt Wasserstoff, wird bald darauf wasserklar und durchsichtig. Dieser

Zustand hält einige Secunden aus, wirft man in diesem Momente die Kugel in einen gewogenen Tiegel, wägt die Masse und verwandelt sie nun in Chlornatrium, so findet man, dass sie gerade das obige Hydrat war. Unmittelbar nach jenem glühenden Zustande, sobald die Kugel ein wenig abgekühlt ist, benetzt sie sich mit dem Wasser und erzeugt nun eine kleine Explosion, vor der man sich bei diesem Versuche zu schützen hat. Es beweist dieser Versuch also, dass selbst auf dem Wasserspiegel, so lange die Natronhydratkugel glüht, nicht mehr als 1 At. Wasser von ihr aufgenommen wird.

b) Das Oxydhydrat der Talkerde erhält man unmittelbar durch Benetzen des durch Glühen der kohlensauren Talkerde erhaltenen Magnesiumoxyds. Seine Formel geht aus dem vorstehenden Typus hervor, indem man für βH das Symbol Mg einsetzt. Es ist in Wasser nur in höchst geringer Menge löslich.

c) Die Oxydhydrate der drei alkalischen Erden erhält man durch Zusammenbringen der Oxyde mit Wasser. Alle drei sind in Wasser nicht leicht löslich, viel weniger als Kali und Natron.

Alle vorstehenden Metalle haben ausser den einatomigen Oxydhydraten keine anderen weiter.

d) Die Oxydhydrate der 5. Elementengruppe (S. 2) sind nur zum Theil einatomig. So die Hydrate vom Chromoxydul, Zirconerde, Thorerde, Yttererde, Erbinerde, Terbinerde, Ceroxydul, Lanthanoxydul, Didymoxydul. Sie fallen auf Zusatz von Ammoniak und auch von Kali nieder, wenn man diese Alkalien zur Lösung eines ihrer Salze hinzusetzt, und sind auch im Ueberschusse dieser Fällungsmittel unlöslich.

Die Oxydhydrate der 6. Elementengruppe (S. 3), welche hierher gehören, sind Eisenoxydul-, Manganoxydul-, Kobaltoxydul-, Nickeloxydul-, Uranoxydul- und Zinkoxydhydrat. Sie werden auf Zusatz von Kali zur Lösung eines Salzes dieser Basen gefällt. Das Eisenoxydul und Manganoxydul fällt auch zum grösseren Theil auf Zusatz von Ammoniak; alle diese Oxydulhydrate sind in ammoniaksalzhaltigen Lösungen mehr oder weniger löslich. Das Zinkoxydhydrat und das Kobaltoxydul- und Nickeloxydulhydrat lösen sich leicht im Ueberschusse von Ammoniak. Das Zinkoxydhydrat löst sich auch im Ueberschusse vom Kali leicht auf.

e) Von Oxydhydraten aus der 7. Elementengruppe gehören hierher die des Molybdänoxyduls und des Zinnoxyduls. Das erstere wird durch Kali und Ammoniak aus den Lösungen irgend eines Molybdänoxydulsalzes erhalten. Das Zinnoxydul fällt auf Zusatz von Ammoniak zu den Lösungen seiner Salze nieder, ist im Ueberschusse von Ammoniak unlöslich, in Kali löslich. Das Platinoxydulhydrat hat man durch Behandeln des Platinchlorürs mit der Lösung von kohlensaurem Kali, wodurch ihm das Chlor entzogen wird, und nachfolgendes Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Dem Goldchlorüre kann man das Chlor durch Kali entziehen. Iridiumoxydulhydrat? Vanadiumoxydulhydrat? Wolframoxydulhydrat.?

f) Die einatomigen Oxydhydrate der 8. Elementengruppe sind in Kali und Ammoniak oder in einem dieser Alkalien häufig löslich und werden deshalb aus ihren Lösungen nicht durch diese Alkalien niedergeschlagen. Das Palladiumoxydulhydrat fällt aber auf Zusatz von kohlensaurem Kali z. B. aus der Lösung des Palladiums in Salpetersäure nieder. Osmiumoxydulhydrat? Rhodiumoxydulhydrat? Rutheniumoxydulhydrat? Das Cadmiumoxydulhydrat fällt auf Zusatz von Kali aus den Lösungen der Cadmiumoxydulsalze nieder, löst sich auch nicht im Ueberschusse des Kali's, von überschüssigem Ammoniak wird es leicht gelöst.

Die Bleioxydsalze lassen auf Zusatz von Ammoniak basisches Salz fallen. Kali fällt Bleioxydhydrat, das sich nur in einem sehr grossen Ueberschusse desselben löst.

Die Kupferoxydsalze lassen auf Zusatz von Kalihydrat, Kupferoxydhydrat fallen. Ammoniak löst dieses. Aus Quecksilberoxydsalzen fällt Kali gelbes Quecksilberoxydhydrat, Ammoniak dagegen erzeugt leicht Doppelsalze von Amidquecksilber mit dem angewandten Quecksilbersalze, wenigstens dann, wenn man Quecksilberchloridlösung mit Ammoniak versetzt.

Aus Silberlösungen fällt auf Zusatz von Kali das Oxyd, nicht das Silberoxydhydrat. Ammoniak löst das Oxyd.

g) An diese einatomigen Oxydhydrate von Metallen schliessen sich nun folgende einatomige Oxydhydrate zusammengesetzter Radicale an:

1) Alkohole der Methylreihe.

		Siedepunkt.
Holzgeist	$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	— 60,0°
Weingeist	$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	— 78,5°
Propylalkohol	$\left.\begin{matrix}H\\C_6H_7\end{matrix}\right\}O_2$	— 96,4°
Butylalkohol	$\left.\begin{matrix}H\\C_8H_9\end{matrix}\right\}O_2$	— 109,0°
Fuselöl	$\left.\begin{matrix}H\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$	— 132,0°
Capronalkohol	$\left.\begin{matrix}H\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}O_2$	— 160,0°
Oenanthylalkohol	$\left.\begin{matrix}H\\C_{14}H_{15}\end{matrix}\right\}O_2$	— 175,5°
Caprylalkohol	$\left.\begin{matrix}H\\C_{16}H_{17}\end{matrix}\right\}O_2$	
Cerylalkohol	$\left.\begin{matrix}H\\C_{54}H_{55}\end{matrix}\right\}O_2$	fest.
Melissylalkohol	$\left.\begin{matrix}H\\C_{60}H_{61}\end{matrix}\right\}O_3$	fest.

2) Alkohole der Methylreihe, die nicht wirklich dargestellt sind, ihre Existenz ist aus einer Reaction erschlossen.

Lethal $C_{24}H_{26}O_2$, Aethal $C_{32}H_{34}O_2$,
Methal $C_{28}H_{30}O_2$, Stethal $C_{36}H_{38}O_2$.

3) Alkohole der Protylreihe.

Allylalkohol, Akrylalkohol $\left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_2$.

4) Alkohole aus der Phenylreihe.

Phenylalkohol $\left.\begin{matrix} H \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} O_2$,

Kressylalkohol $\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right\} O_2$,

Benzylalkohol $\left.\begin{matrix} H \\ C_{14}H_7 \end{matrix}\right\} O_2$,

5) Alkohole der Zimmtreihe.

Zimmtalkohol $\left.\begin{matrix} H \\ C_{18}H_9 \end{matrix}\right\} O_2$.

Die Wichtigkeit der Darstellung von Alkoholen ist aus den zahlreichen Abkömmlingen, welche ein einziger Alkohol liefert, einleuchtend. Um so mehr aber ist, und namentlich gilt dieses bezüglich mehrerer in neuerer Zeit ausgeführter Versuche, hervorzuheben, dass Gerhardt bereits 1852 mit folgenden Worten diesen Gegenstand berührte. Er sagt *Comptes rend. mens. VI. Année. p. 401.:* Einen Alkohol entdecken heisst die Chemie um eine beträchtliche Anzahl von Verbindungen bereichern, die sich nach bekannten Regeln aus demselben ableiten lassen. Zugleich gab er zur Ausführung folgende Idee an. Man versuche, sagte er, von den Kohlenwasserstoffen C_nH_n, da diese von wasserfreier Schwefelsäure gelöst werden, zu den Alkoholen zu gelangen. Diese Bemerkung scheint später in Vergessenheit gekommen zu sein. Gerhardt wies dabei noch ausdrücklich auf die der Zeit schon bekannte Bildung der Isäthionsäure und deren Verhalten hin und meinte, dass die isäthionsauren Salze bei der Destillation mit oxalsauren Salzen wohl ebenso gut Aether erzeugen könnten, als solche unter gleichen Umständen aus Sulphovinaten erhalten werden.

Indem wir hiermit zu den Darstellungsmethoden der Alkohole übergehen, ist zuvörderst zu bemerken, dass bis heute sehr wenige Alkohole methodisch dargestellt worden sind, die meisten sind Producte chemischer Actionen, die wir wenig in der Gewalt haben, Producte der Gährung, trocknen Destillation. Aetherverbindungen von Alkoholen sind häufig Erzeugnisse des Organismus, diese sind von den Chemikern aufgefunden, und man hat dann die Alkohole aus solchen Verbindungen abgeschieden, nicht aber durch vorher berechnete Reactionen erzeugt.

1) Darstellung des Holzgeistes, nach Berthelot 1857. Das Chlormethyl C_2H_3Cl wird nach Berthelot's Angabe durch Kalilauge,

wenn es 8 Tage lang damit in zugeschmolzenen Röhren auf 100⁰ erhitzt wird, in Methylalkohol (Holzgeist) umgesetzt.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Ferner, wenn man das Gemisch von Chlormethyl mit schwefelsaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd längere Zeit der Temperatur von 100⁰ aussetzt. Hierbei soll sich Chlorsilber und Methylschwefelsäure bilden. Man sättigt mit Baryt, wodurch man methylschwefelsauren Baryt erhält, mittels dessen andere Methylverbindungen darstellbar sein würden. (*Compt. rend. T. XLV. p. 916. Centralbl. 1857. S. 31*) und endlich, wenn man in Essigsäure gelöstes Chlormethyl mit essigsaurem Natron erhitzt, wobei Chlornatrium und essigsaures Methyloxyd erhalten wird, das man durch Kali zerlegen und in essigsaures Kali und Methylalkohol umsetzen kann.

2) Darstellung der Alkohole der Methylreihe aus den Säuren der Formylreihe, nach FRIEDEL 1858. Der Holzgeist wurde auch aus Essigsäure von FRIEDEL auf folgendem Wege erhalten. Man destillirt zuerst essigsaures Kali und stellt das Aceton $C_6H_6O_2$ dar. Diesen Körper kann man als einen Aether von dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, nämlich als $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$, also als Acetyl-Methyl ansehen, oder auch als einen Aether $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$. Sättigt man Aceton mit Salzsäure, schmilzt diese Lösung in Glasröhren ein und erhitzt 8—10 Stunden auf 100⁰ (im Wasserbade), so erhält man Essigsäure und Chlormethyl. Leichter gelingt die Umwandlung noch mit Iodwasserstoff, der schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt: man sättigt das Aceton mit Iodwasserstoff und destillirt die Flüssigkeit. Das Destillat besteht in Iodmethyl und Essigsäure.

$$2\ C_6H_6O_2\ \text{Aceton} + 4\ IH = C_4H_4O_4 + 4\ (C_2H_3I).$$

Man erzeugt auf diesem Wege also zuerst Iodmethyl, das durch fractionirtes Destilliren von unverändertem Aceton getrennt wird. Das Iodmethyl setzt man mittels oxalsauren Silbers in den krystallisirbaren Oxalsäuremethyläther um, der dann bei der Zerlegung durch Kali in Methylalkohol sich umsetzt.

3) Darstellung des Weingeistes $C_4H_6O_2$, Propylalkohols $C_6H_8O_2$, Amylalkohols $C_{10}H_{12}O_2$, Caprylalkohols $C_{16}H_{18}O_2$, Aethals $C_{32}H_{34}O_2$. BERTHELOT führte 1855 (*L'Institut 1855. p. 18*) den von GERHARDT, wie oben erwähnt, schon 1852 gemachten Vorschlag aus, durch die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ die Alkohole zu erzeugen. Er giebt an, dass, nachdem diese Kohlenwasserstoffe in Schwefelsäure gelöst worden, und damit anhaltend geschüttelt worden sind, wobei man man, um die Mischung zu beschleunigen, Quecksilber mit in das Gefäss bringt, diese Kohlenwasserstoffe sich mit Wasser verbinden und somit in Alkohole übergehen. Beispiel:

Oelbildendes Gas. Weingeist.

$$C_4H_4 + H_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

4) Darstellung einatomiger Alkohole aus den Salzen der Alkoholradicale. Die Salze der einatomigen Alkoholradicale gehören, wie oben S. 158 und 159 gezeigt worden, dem Typus HH oder (s. S. 194) dem Typus HH,O_2 an. Aus beiderlei Salzen können die positiven Radicale in Form von Oxydhydraten ausgeschieden werden.

Durch wässrige Kalilauge werden die Salze der Alkoholradicale vom Typus HH oftmals gar nicht angegriffen, Kali in weingeistiger Lösung wirkt häufiger auf sie ein, man erhält aber hierbei nicht leicht den Alkohol, sondern häufiger den Aether und andere Producte einer tiefer eingreifenden Zersetzung statt desselben.

a) Die Salze vom Wasserstofftypus HH setzt man nach Hofmann durch Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser in Alkohole um. Z. B.:

Iodäthyl.

$$2.\left.\begin{matrix}I\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = 2.\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + 2.\left.\begin{matrix}I\\Ag\end{matrix}\right\}$$

Noch besser verfährt man aber dadurch, dass man das Salz vom Wasserstofftypus HH erst in ein Salz vom Wassertypus HH,O_2 oder $H_2H_2O_4$ umsetzt und aus diesem erst den Alkohol herstellt.

Hofmann und Cahours stellten den Akrylalkohol aus Iodpropylen 1856 dar, indem sie dasselbe mit oxalsaurem Silberoxyd zusammenbrachten. Es bildet sich hierbei der Oxalsäureäther dieses Alkohols.

Iodpropylen. Oxals. Silberoxyd.

$$2.\left.\begin{matrix}C_6H_5\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4O_4\\Ag_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}$$

Behandelt man diesen Aether nun mit trocknem Ammoniak, so liefert er Oxamid und den Akrylalkohol $C_6H_6O_2$.

Oxalsäureakryläther. Oxamid. Akrylalkohol.

$$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,NH_3 = \left.\begin{matrix}C_4O_4\\(NH_2)_2\end{matrix}\right\} + 2.\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

(Hofmann u. Cahours, *Compt. rend. T. XLII. Centralbl. 1856. S. 195 u. 198.*) Dieser Alkohol hat im Akrolein $C_6H_4O_2$ seinen Aldehyd, in der Akrylsäure $C_6H_4O_4$ einen Abkömmling, der zu ihm in demselben Verhältnisse steht, wie die Essigsäure zum Weingeiste u. s. w.

Es ist klar, dass auf ähnlichen Wegen aus den der Grundform C_2H homologen Kohlenwasserstoffen diejenigen Alkohole werden dargestellt werden können, deren Radicale S. 26 als Radicale der Protylreihe I. aufgeführt wurden. Es correspondiren ihnen die Säureradicale der Akrylreihe gerade so, wie die Radicale der Formylreihe den Radicalen der Methylreihe entsprechen.

b) Aus den Salzen vom Wassertypus HHO_2 gelingt die Darstellung der Alkohole durch Zersetzen derselben mittels starken Basen, wie Kali- oder Natronhydrat, leichter. Man destillirt das Salz mit Kalihydrat, oder falls das Salz sich wegen grosser Flüchtigkeit hierbei der Einwirkung des Kali's entziehen sollte, schliesst man es mit Kali-

hydrat in ein zugeschmolzenes Rohr ein, erhitzt und destillirt dann den Alkohol von dem Kalisalze der Säure ab. Sind die Alkohole nicht flüchtig, so zerlegt man die Salze durch anhaltendes Kochen mit Kalihydrat oder andern starken Basen, s. oben S. 231.

5) Darstellung einatomiger Alkohole aus Aldehyden. Cannizaro (1853) fand, dass das Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$ bei der Behandlung mit weingeistigem Kali in den Benzalkohol umgewandelt wird.

$$2\,C_{14}H_6O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Benzalkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Benzoes. Kali.}}{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2}$$

(*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC. S. 252.*)

Kraut stellte auf demselben Wege aus dem Aldehyd der Cuminsäure den Cuminalkohol dar.

$$2\,C_{20}H_{12}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Cuminalkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Cumins. Kali.}}{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{10}O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2}$$

(*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII. S. 66.*)

Zu den Darstellungsmethoden von einatomigen Alkoholen müssen ferner gezählt werden:

6) Die Darstellung des Methylalkohols bei der trocknen Destillation des Holzes.

7) Die Darstellung des Phenylalkohols und Kressylalkohols durch trockne Destillation der Steinkohle.

8) Die Darstellung der Alkohole der Methylreihe, wie Weingeist, Propylalkohol, Amylalkohol, Carproylalkohol durch Gährung der Zuckerarten.

Alle diese Darstellungen liefern aber Gemenge der genannten Alkohole mit anderen Körpern, weshalb das Weitere unten unter der Rubrik B. Scheidungsmethoden angegeben ist.

9) Darstellung einatomiger Alkohole aus den Aminen der Alkoholradicle, nach Hunt (1849). Die Amine werden durch salpetrige Säure in der Weise zerlegt, dass schliesslich der Alkohol dabei erhalten werden kann. Das Anilin liefert

$$\underset{\text{Anilin.}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{salpetr. Säure.}}{\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Phenylalkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} + N_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ (Hunt.)}$$

Hofmann lehrte später, dass man, wenn Stickoxyd in die verdünnte Lösung des Anilins in Salpetersäure geleitet wird, Nitrophenyl erhält

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\NH_2\end{matrix}\right\} + NO_2 + NO_4 = \left.\begin{matrix}NO_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\} + N_2 + H_2O_2$$

und Mathiessen zeigte dann 1858 (*Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. CVIII. S. 212*), dass sich bei diesem Verfahren zuerst Phenylalkohol, Ammoniak und salpetrige Säure bilden:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\NH_2\end{matrix}\right\} + NO_3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}O_2 + NH_3 + NO_3,$$

und dass dann erst $NO_3 + NH_3$ sich in $N_3 + 3\,HO$ umsetzen. Das

Nitrophenyl bei der von Hofmann angegebenen Reaction entsteht erst durch Einwirkung der freien Salpetersäure auf den Phenylalkohol.

Hofmann hat auch noch einige andere Amine hinsichtlich ihres Verhaltens zu salpetriger Säure geprüft. Die Basen Aethylamin, Amylamin liefern, kann man sagen, wenn sie mit salpetriger Säure behandelt werden die Alkohole

$$\overset{1.}{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2} \quad \overset{2.}{\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O_2} \quad \overset{3.}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2},$$

nur erhält man hierbei diese Alkohole nicht leicht direct, sondern statt deren die Salpetrigsäureäther derselben.

So erhielt A. W. Hofmann statt 1. und 2. die Salpetrigsäureäther

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\NO_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\NO_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Man hätte nun also diese Aether noch in Alkohol und salpetrige Säure umzusetzen.

2) Zweiatomige (zweisäurige) vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}_4$ abzuleitende Oxydhydrate oder Alkohole.

Hierher gehören zunächst die Oxydhydrate der sogenannten Bioxyde, wie Platinoxydhydrat, Palladiumoxydhydrat, Rutheniumoxydhydrat, Iridiumoxydhydrat, Zinnoxydhydrat, Vanadoxydhydrat, Molybdänoxydhydrat, deren Formeln, wenn M irgend eines dieser Metalle und $M_{,,}$ das Metall im zweiatomigen Zustande bedeutet, alle durch das Symbol

$$\left.\begin{matrix}H_2\\M_{,,}\end{matrix}\right\}O_4$$

ausgedrückt werden können. Alle diese Oxydhydrate werden erhalten, wenn ein Salz derselben mit Kali-, Natron-Kalk oder Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzt wird, indessen gehen manche mit dem einen oder anderen dieser Alkalien lösliche Verbindungen ein und deshalb fallen sie dabei nicht alle nieder, und es ist folglich auch nicht immer gleichgültig, welches dieser Alkalien angewandt wird. Die Niederschläge halten auch leicht mehr oder weniger von dem Alkali zurück.

Das Platinoxydhydrat wird auf Zusatz von Kali zur Lösung von Platinoxyd in Salpetersäure zu Anfang rein niedergeschlagen. Die Lösung des Chlorpalladiums erstarrt auf Zusatz von fixen Alkalien gallertförmig durch ausgeschiedenes kalihaltiges Hydrat. Das Rutheniumoxydhydrat wird aus Zweifach-Chlorruthenium erhalten, wenn man die mit kohlens. Natron versetzte Lösung eindampft. Das Iridiumoxydhydrat ist nur in Lösungen bekannt, da es in Alkalien löslich ist. Das Molybdänoxydhydrat fällt auf Zusatz von Ammoniak zu den Lösungen des Zweifachchlormolybdäns nieder. Das Vanadoxydhydrat wird durch kohlensaures fixes Alkali aus der Lösung seiner Salze, das Zinnoxydhydrat durch Kalk aus den Lösungen des Zinnbioxyds in Säuren niedergeschlagen.

Die Bioxydhydrate des Titans, Tantals, Niobs sind wohl mehr den Säuren beizuzählen.

Die zweiatomigen Oxydhydrate oder Alkohole zusammengesetzter Radicale sind alle künstlich dargestellt. Die ersten Alkohole der Art gehören der Methylenreihe an und alle diese sind von Wurtz entdeckt. Seine Methode, dieselben darzustellen ist folgende:

Die Iod- oder Bromverbindungen der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ (die Kohlenwasserstoffe der Methylenreihe, S. 26 Reihe 6) werden mit trocknem essigsauren Silber (auf 1 At. der Iodverbindungen 2 At. essigs. Silber) im Kolben zusammengebracht. Nach vollendeter Reaction destillirt man ab. Es hinterbleibt Iodsilber und es destillirt der Essigsäure-Aether des entsprechenden Alkohols über. Dieser wird durch geglühtes Kalihydrat zerlegt, es bildet sich essigsaures Kali, wovon der Alkohol abdestillirt wird. So erhielt Wurtz 1856 den Glycol, später den Propylglycol 1857 und Amylglycol 1858.

Iodäthylen. Essigsäure-Glycol.

$$C_4H_4I_2 + 2\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}I\\Ag\end{matrix}\right\}$$

Durch Behandeln mit Kalihydrat werden die 2 Aeq. Acetyl durch H_2 ersetzt.

Glycol. essigs. Kali.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\H,H\end{matrix}\right\}O_4 + 2\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2.$$

(*Compt. rend. T. XLIII. S. 199. Centralbl. 1856. S. 712.*)

Ganz nach demselben Verfahren und den vorstehenden Gleichungen lieferte das Brompropylen $C_6H_6Br_2$ und Bromamylen $C_{10}H_{10}Br_2$ den Propylglycol $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\HH\end{matrix}\right\}O_4$ und Amylglycol $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\HH\end{matrix}\right\}O_4$.

Darstellung zweiatomiger Alkohole aus Aldehyden. Man stellt zuerst das zweiatomige Chlorid des Aldehyds und aus diesem den Alkohol dar. Der erste aus Aldehyden dargestellte zweiatomige Alkohol war der Benzolalkohol. Limpricht und Engelhardt entdeckten die folgenden Salze des Benzolalkoholradicals fast gleichzeitig 1857.

Engelhardt behandelte Chlorbenzol mit benzoesaurem Silber. Er erhielt hierbei den Zweifach-Benzoesäure-Benzoläther. Als er das Chlorbenzol mit essigsaurem Silber behandelte, erhielt er Zweifach-Essigsäure-Benzoläther. (*Bullet. d. St. Pétersb. T. XVI. p. 50. Centralbl. 1857. S. 660*). Die Bildung ist folgende:

Chlorbenzol. benzoes. Silber.

$$C_{14}H_6Cl_2 + 2.\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}(C_{14}H_5O_2)_2\\C_{14}H_6\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Chlorbenzol. essigs. Silber.

$$C_{14}H_6Cl_2 + 2.\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_2\\C_{14}H_6\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}Ag\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Dieselbe Entdeckung wurde in demselben Jahre auch von Limpricht gemacht. Derselbe stellte ebenfalls den Essigsäure-Benzoläther durch Behandeln des Chlorbenzols mit essigsaurem Silber dar. (*Annal. d.*

Chem. u. Pharm. Bd. CI. S. 293). Später wurden von C. Wicke die folgenden Aether des Benzolalkohols:

Methylbenzoläther $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}O_4$. Wicke 1857.

Aethylbenzoläther $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$. Derselbe 1857.

Amylbenzoläther $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_{10}H_{11})\end{matrix}\right\}O_4$. Derselbe 1857.

so wie mehrere andere dargestellt, welche Verbindungen somit die zweiatomige Natur dieses Alkohols darlegen. (C. Wicke, *Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII. S. 346.*)

Aehnlich scheint sich noch nach in Limpricht's Laboratorio später weiter fortgesetzten Untersuchungen das Chlorcumol zu verhalten. Nach Sieveking bildet das Chlorcumol, wenn es auf essigsaures Silberoxyd einwirkt

Essigsäurecumoläther $\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_2\\C_{20}H_{12}\end{matrix}\right\}O_4$, ein krystallinischer Körper, dieselben Zwillingskrystalle bildend, wie Essigsäurebenzoläther. Die Krystalle schmelzen in gelinder Wärme. Diese und ebenso andere Verbindungen, die Sieveking darstellte, waren aber sehr schwierig rein zu erhalten, sie krystallisirten nur theilweise und bildeten meist schmierige Massen.

Hierher gehört ferner vielleicht die Darstellung des Anisylalkohols. Bertagnini und Cannizano 1855 erhielten bei Behandlung des Anisaldehyds mit Kali in weingeistiger Lösung den Anisylalkohol.

$$2.\left.\begin{matrix}C_{16}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Anisalkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_{16}H_8\\H_2\end{matrix}\right\}O_4} + \underset{\text{aniss. Kali.}}{\left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_4\\K\end{matrix}\right\}O_2}.$$

(*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII. S. 188.*)

3) Dreiatomige (dreibasische) vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ abzuleitende Oxydhydrate oder Alkohole.

Hierher gehören von Metalloxydhydraten die Sesquioxydhydrate der 5., 6., 7. und 8. Metallgruppe, also die Sesquioxydhydrate des Chroms, Aluminiums, Berylliums, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels, Urans, ferner des Iridiums, Rhodiums, Rutheniums und Osmiums. Bedeutet auch hier ein M das gewöhnliche Atom des Metalls, so ist das allgemeine Symbol für alle diese Oxydhydrate

$$\left.\begin{matrix}\alpha H_3\\M_2\end{matrix}\right\}O_6,$$

wobei M_2 als ein Aeq. für βH_3 angesehen wird.

Die Sesquioxydhydrate vom Chrom, Aluminium, Beryllium fallen auf Zusatz von Ammoniak oder Schwefelammonium zur Lösung der Salze dieser Basen nieder. Kali löst sie in der Kälte alle drei, beim Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung fällt das Chromoxydhydrat sogleich,

das Beryllerdehydrat langsam, das Thonerdehydrat gar nicht nieder. Die Sesquioxydhydrate vom Eisen und Uran fallen auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung ihrer Sesquioxydsalze nieder. Das Mangansesquioxydhydrat entsteht aus dem durch Kali gefällten Manganoxydulhydrat, wenn dieses an der Luft sich oxydirt. Die Sesquioxydhydrate vom Nickel und Kobalt erhält man, wenn man die Oxydulsalzlösungen mit Kali fällt und Chlor in die Flüssigkeit einleitet. Die Sesquioxydhydrate vom Iridium und Ruthenium (sogenanntes Iridiumsesquioxydulhydrat und Rutheniumsesquioxydulhydrat) werden durch Kali oder Natron aus der Lösung des Sesquichlorürs dieser Metalle niedergeschlagen. Das Sesquioxydhydrat des Rhodiums erhält man, indem man dem durch Glühen von Rhodium mit Kalihydrat und Salpeter erzeugten Rhodiumsesquioxydkali erst durch Waschen mit Wasser und dann durch Ausziehen mit Salzsäure das Kali entzieht.

Das Osmiumsesquioxydhydrat scheint in der rosenrothen Lösung enthalten zu sein, die man erhält, wenn man die Lösung des Anderthalb-Chlorosmiumkaliums mit Kali versetzt und die purpurbraune Flüssigkeit digerirt, bis ein Theil des Osmiums als Oxydulhydrat niedergefallen ist.

Endlich ist hierher noch zu zählen das

Wismuthoxydhydrat $\left.\begin{matrix}H_3\\Bi_{,,,}\end{matrix}\right\}O_6$,

das auf Zusatz von Kali zur Lösung des salpetersauren Wismuthoxyds entsteht.

Von Oxydhydraten dreiatomiger Alkoholradicale, also dreiatomigen (dreisäurigen) Alkoholen, ist bis jetzt nur ein einziger, das Glycerin, bekannt.

1) Synthese des Glycerins. Es gelang Wurtz 1857 das Glycerin künstlich darzustellen. Sein Verfahren ist folgendes: Man stellt zuerst durch Behandeln von Iodpropylen mit Brom das Tribromid des Propylens $C_6H_5Br_3$*) dar. Dieses löst man in Eisessig, fügt essigsaures Silber dazu und erhitzt 8 Tage lang auf 120—125°. Es zerlegen sich nun die Substanzen, das Brom tritt an das Silber und man erhält das Triacetin, d. h. den dreisäurigen Essigsäure-Glycerinäther:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Br_3\end{matrix}\right\} + 3.\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Triacetin.}}{\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6} + 3.\left.\begin{matrix}Ag\\Br\end{matrix}\right\}$$

Dieses verseift man mittels Barytwasser und erhält dann drei Aeq. essigsauren Baryt und 1 Aeq. Glycerin.

$$\underset{\text{Triacetin.}}{\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6} + 3.\left.\begin{matrix}H\\Ba\end{matrix}\right\}O_2 = 3.\underset{\text{Essigs. Baryt.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Glycerin.}}{\left.\begin{matrix}H_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6}.$$

(Wurtz, *Compt. rend. T. XLIV. 780. Centralbl. 1857. S. 478.*)

*) Ueber die Darstellung dieses Tribromids und den Unterschied von anderen isomeren Verbindungen s. die Nachträge am Schlusse d. W.

Simpson hat den Versuch gemacht, auf ähnlichem Wege

die Glycerinspecies $\left.\begin{matrix} H_3 \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\} O_6$

darzustellen. Zu dem Ende behandelt er zuerst das Aethyleniodür $C_4H_4I_2$ mit weingeistigem Kali, um das dem Iodpropylen C_6H_5I homologe Iodäthylen C_4H_3I zu erhalten.

Dieses letztere wird nun bromirt und liefert dabei in der That auch ein Tribromid $C_4H_3Br_3$, ebenso wie das Iodpropylen auf diesem Wege ein Tribromid bildete.

Dieses Tribromid schliesst Simpson nun mit essigsaurem Silberoxyd zusammen in ein Rohr ein und erhitzt, allein der Versuch schlägt fehl, eine Glycerinspecies von obiger Formel, die um C_2H_2 unter dem Glycerin liegen würde, entstand hierbei nicht. (Simpson, *Compt. rend. T. XLVI. p. 467.*)

2) Darstellung (Wiederherstellung) des Glycerins aus seinen ätherartigen Verbindungen. Die zu diesem Zwecke dienenden Verfahrungsarten sind alle schon oben unter der Rubrik: Abspaltung der Säuren aus ihren ätherartigen Verbindungen und zwar (S. 231 und 240) bei der Behandlung der Fette angegeben.

4. Polyatomige Alkohole.

Der Mannit $C_{12}H_{14}O_{12}$ ist in der Natur bisher nur frei angetroffen. Alle bis jetzt bekannten ätherartigen Verbindungen desselben sind künstlich dargestellt worden. Aus dem Nitromannit hat die Wiederherstellung des Mannits Schwierigkeiten. Nach Dessaignes gelingt sie indessen bei der Behandlung des Nitromannits mit Schwefelammonium. Die mannitschwefelsauren Salze werden leicht zersetzt, und aus der mit viel Wasser verdünnten Lösung der Mannitschwefelsäure wird der Mannit mit der Zeit von selbst frei, so dass er nach Entfernung der Schwefelsäure durch kohlensauren Kalk leicht wiedergewonnen werden kann.

Ueberblickt man nun die Reihe aller der bis jetzt dargestellten Alkohole, und vergleicht man sie mit der S. 23 entworfenen Tabelle, so findet man, dass die niederen Glieder der flüchtigen einsäurigen Alkohole, welche der ersten Horizontalzeile 1 und speciell den Bezeichnungen a. b. c. d. e. entsprechen, künstlich darstellbar sind.

Aus diesen Alkoholen kann man durch Destilliren mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure oder mit Zinkchlorid, die zweiatomigen Kohlenwasserstoffe

Aethylen.	Propylen.	Butylen.	Amylen.
C_4H_4	C_6H_6	C_8H_8	$C_{10}H_{10}$

gewinnen. Man iodirt oder bromirt diese und gewinnt die zweiatomigen Iod- oder Bromverbindungen, z. B.

$C_4H_4I_2$ $C_6H_6Br_2$ $C_8H_8Br_2$ $C_{10}H_{10}Br_2$.

Diese gehen bei der Behandlung mit essigsaurem Silberoxyd in die zweiatomigen Essigsäureäther (Acetine)

Acetin des Glycols.	Acetin des Propylglycols.	Acetin des Butylglycols.	Acetin des Amylglycols.
$\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_2\\ C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_2\\ C_6H_6\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_2\\ C_8H_8\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_2\\ C_{10}H_{10}\end{matrix}\right\}O_4$

über, und diese Acetine geben nun bei der Verseifung mit Barytwasser 2 At. essigsauren Baryt und 1 At. des entsprechenden Glycols nach folfolgendem Schema:

Acetin des Glycols. Glycol.

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_2\\ C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}Ba\\ H\end{matrix}\right\}O_2 = 2.\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ Ba\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H_2\\ C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4.$$

Das erste Glied der zweiten Alkoholreihe, der Glycol, der in der Tabelle S. 23 mit 2. a. bezeichnet ist, entspringt also aus dem zweiten Gliede der ersten Reihe, aus dem Weingeiste, der in der Tabelle unter 1. b. sich findet. Ebenso entspringt:

aus dem einatomigen Alkohole 1. c. der zweiatomige Alkohol 2. b.
aus dem einatomigen Alkohole 1. d. der zweiatomige Alkohol 2. c.
aus dem einatomigen Alkohole 1. e. der zweiatomige Alkohol 2. b.

Aus dem zweiatomigen paarzahligen Propylen C_6H_6 hat man dann die Iodverbindung C_6H_5I dargestellt, diese durch Bromiren in die Tribromverbindung $C_6H_5Br_3$ umgewandelt. Diese lieferte nun, wie oben S. 257 gezeigt wurde, auf analogem Wege, wie die zweiatomigen Alkohole dargestellt worden sind, das Glycerin. Man erhielt folglich

aus dem einatomigen Alkohole 1. c. den dreiatomigen Alkohol 1. a.,

d. h. das dritte Glied c. der ersten Horizontalreihe der Alkohole (S. 23) gab das dritte Glied der ersten Verticalreihe, ebenso wie aus dem zweiten Gliede der ersten Horizontalreihe der Alkoholtabelle das zweite Glied der ersten Verticalreihe entsprang.

Bei der von mir schon vor der wirklichen Entdeckung der Glycole gemachten Hypothese, dass die Alkohole jenes Rechteck (S. 23) bilden, wäre hiernach zu vermuthen, dass der darin hypothetisch angenommene noch unbekannte Alkohol Nro. 4. a $= C_8H_{10}O_8$ und der folgende Nro. 5. a $= C_{10}H_{12}O_{10}$, der erstere aus dem Butylalkohol, der zweite aus dem Amylalkohol, und dass der Mannit aus dem Caproylalkohol $C_{12}H_{14}O_2$ in Zukunft einmal dargestellt werde.

Es wäre nun von nicht geringem Interesse zu wissen, ob die in der Tabelle S. 23 mit a überschriebenen Alkohole die Anfangslieder der damit beginnenden Horizontalzeilen sind, oder ob die zweite mit einem noch niederen Glycole, dem Methylglycole $\left.\begin{matrix}H_2\\ C_2H_2\end{matrix}\right\}O_4$ anfängt, und ob dann consequent zur Linken der Glycerinreihe noch zwei Glieder aufgestellt werden müssen, nämlich

das Aethylglycerin $\left.\begin{matrix}H_3\\ C_4H_3\end{matrix}\right\}O_6$ und Methylglycerin $\left.\begin{matrix}H_3\\ C_2H\end{matrix}\right\}O_6$.

Von diesen drei Körpern

$$\begin{array}{ll} \text{Methylglycol} & C_2H_4O_4 = C_2 + 4(HO), \\ \text{Aethylglycerin} & C_4H_6O_6 = C_4 + 6(HO), \\ \text{Methylglycerin} & C_2H_4O_6 = C_2 + 4(HO) + O_2, \end{array}$$

wären die beiden ersen Kohlenhydrate, die zweimal und anderthalb mal so viel Wasseratome aus ihren Elementen zu bilden vermöchten, als sie Kohlenstoffatome enthalten, und es ist daher möglich, dass sie aus dem Grunde nicht erhalten werden können, weil bei der Reaction, die sie erzeugen soll, Wasser austritt, und da SIMPSON's Versuch, das Aethylglycerin darzustellen, fehlschlug, so scheint es fast, als existirten niedere Glieder wirklich nicht. Indessen liegt es auf der Hand, dass eine einzige Entdeckung diese Ansicht widerlegen kann, was in der ganzen obigen Betrachtungsweise der Alkohole, dann die hiermit angedeutete Aenderung bezüglich der Anfangsglieder herbeiführen, in den relativen Beziehungen der einzelnen Glieder dieser Reihen auf einander nichts ändern würde.

Ich will noch hinzufügen, dass ich mich vergebens bemüht habe, aus dem Chloroform das Methylglycerin $C_2H_4O_6$ darzustellen, was übrigens blos darin begründet sein kann, dass das Chloroform nicht die hierzu erforderliche Constitution $\left.\begin{matrix} Cl_3 \\ C_2H \end{matrix}\right\}$, sondern eine andere hat.

Die Salze sind, wie S. 149 und S. 194 bevorwortet worden, in den vorigen Abschnitten stets den Säuretypen untergeordnet. Da die Eintheilung der Alkohole in ein-, zwei- und dreisäurige der Eintheilung der Säuren in ein-, zwei- und dreibasische ganz und gar entspricht, so ist selbstverständlich, dass man bei Aufstellung der Formeln der Salze ebensowohl auch von den Typen der Oxydhydrate ausgehen, und diese Formeln als Modificationen von den Typen der Oxydhydrate darstellen könnte.

Die folgende Uebersicht ist mit der auf S. 204 und 205 gegebenen Anordnung der Salze zu vergleichen. Es bedeute hier wie dort $R_,$ ein einatomiges, $R_{,,}$ ein zweiatomiges, $R_{,,,}$ ein dreiatomiges Radical, wobei die Metalle mit eingeschlossen sein mögen, so sind die Typen der Alkohole

Einatomig.	Zweiatomig.	Dreiatomig
$\left.\begin{matrix} \alpha H \\ \beta R_, \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} \alpha HH \\ R_{,,} \end{matrix}\right\} O_4$	$\left.\begin{matrix} \alpha HHH \\ R_{,,,} \end{matrix}\right\} O_6.$

Die Alkohole vom einatomigen Typus (die einsäurigen Alkohole) können folglich nur eine Reihe von Salzen haben, weil nur ein einziges durch Säureradicale vertretbares αH darin vorhanden ist.

Die Alkohole vom zweiatomigen Typus (die zweisäurigen Alkohole) haben zwei Reihen von Salzen; die eine wird erhalten, indem man von den αH_2 nur das eine H ersetzt. Nach dieser Substitution ist der ursprünglich zweisäurige Alkohol nur noch einsäurig. Ersetzt man darauf das andere αH auch noch durch ein Säureradical, so hat man das neutrale Salz, das der zweiten Salzreihe des zweisäurigen Alkohols angehört.

Die Alkohole vom dreiatomigen Typus (die dreisäurigen Alkohole) haben drei durch Säureradicale vertretbare Wasserstoffatome αH_3 und folglich auch drei Reihen von Salzen. Ersetzt man nämlich von den αH_3 nur ein H durch ein Säureradical, so geht der dreisäurige Alkohol in einen zweisäurigen über. Ersetzt man ein zweites αH durch ein Säureradical, so wird der ursprünglich dreisäurige Alkohol einsäurig. Ersetzt man endlich das dritte αH auch noch durch ein Säureradical, so resultirt ein neutrales Salz des dreisäurigen Alkohols, während die beiden vorhergehenden Verbindungen als Salze mit vorherrschender Basis angesehen werden müssen.

Bei Vergleichung dieser Darstellung mit der auf S. 204 und 205 gegebenen muss es weiter klar hervortreten, dass die hier eben entwickelten Formeln für die Fälle geeigneter erscheinen, wo man das Alkoholradical, und jene auf S. 205 entwickelten Formeln da zu wählen sind, wo man das Säureradical in den Vordergrund stellen will, dass aber beiderlei Formelgruppen nur in Bezug auf den Gesichtspunkt, von dem aus sie betrachtet werden, verschieden sind; die einzelnen Glieder, welche sich in der einen Gruppe vorfinden, sind identisch mit denen der anderen Gruppe.

So ist es bei den Verbindungen, welche durch Vereinigung einatomiger Alkohole mit einatomigen Säuren hervorgehen, z. B. beim essigsauren Kali und Essigsäureäther, ganz gleich, ob man diese Körper als neutrale Salze der Essigsäure, die vom Typus

$$\left.\begin{matrix} X_, \\ K \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} X_, \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

abzuleiten sind, ansieht, oder als neutrale Salze der einatomigen Radicale: Kalium und Aethyl, die vom Typus

Essigsäureäthyläther.

$$\left.\begin{matrix} H \\ R_, \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2$$

abstammen. Das schwefelsaure Aethyloxyd, den neutralen Schwefelsäureäther kann man ebensowohl von dem Typus der zweiatomigen Schwefelsäure

$$\left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ HH \end{matrix}\right\} O_4 \quad \left(\text{allgemein } \left.\begin{matrix} X_{,,} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4\right)$$

ableiten, als von dem zweiatomigen Alkoholtypus

Schwefelsäureäthyläther.

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ R_{,,} \end{matrix}\right\} O_4 \text{ oder } \left.\begin{matrix} HR \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 \quad \left.\begin{matrix} S_2O_4 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4;$$

ebenso kann man das Diacetin ebensowohl als einen Abkömmling von dem allgemeinen dreiatomigen Säuretypus

$$\left.\begin{matrix} X_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6 \text{ oder } \left.\begin{matrix} X_,X_,X_, \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6 \quad \text{Diacetin} = \left.\begin{matrix} (C_4H_3O_2)_2H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_6,$$

wobei das Glycerin als ein Abkömmling von einer dreiatomigen Säure, deren Radical in diesem Falle durch drei Aeq. einatomiger Radicale

$(C_4H_3O_2)_2 + H)$ repräsentirt wird, ansehen, wie als einen Abkömmling von dem dreiatomigen Glycerin

$$\left.\begin{matrix}HHH\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6 \quad \text{Diacetin} \quad \left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_2H\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6,$$

wobei das Diacetin nach der einen wie anderen Ansicht identisch, als ein Salz erscheint, in welchem die dreiatomige basische Natur des Radicals Glycerin nur zu $^2/_3$ durch Säureradicale neutralisirt worden. Das Diacetin ist also nach der einen wie anderen Ableitung ein anderthalbbasischer oder zweidrittelsaurer Aether.

Die Unterscheidung der Alkohole in diesen Beziehungen und auch die oben gebrauchten Benennungen einatomige, zweiatomige und dreiatomige Alkohole verdanken wir Berthelot. Dieser Chemiker erkannte bei der künstlichen Darstellung der Fette die dreiatomige Alkoholnatur des Glycerins, und als dann später Wurtz die zweiatomigen Alkohole künstlich darstellte, traten die Begriffe einsäuriger, zweisäuriger und dreisäuriger Alkohol in dem angegebenen Zusammenhange deutlich hervor.

B. Scheidungsmethoden.

Mehrere der in voriger Unterabtheilung unter A. abgehandelten durch bestimmte Reactionen darstellbaren Alkohole werden auch bei gewissen Zersetzungsprocessen organischer Körper von complicirter Zusammensetzung erhalten. So findet man unter den mannigfaltigen Producten der trocknen Destillation der Hölzer den Methylalkohol, unter denen der Steinkohle den Phenylalkohol, unter denen der Fette den Oenanthalkohol.

Bei der Zerstörung der Zuckerarten durch den Gährungsprocess entstehen gleichfalls mannigfaltige Körper, unter denen sich mehrere Alkohole vorfinden.

Unter den Producten der trocknen Destillation sind bisher nur einatomige Alkohole aufgefunden, unter denen der Gährung angeblich auch mehratomige.

a) **Abscheidung der Alkohole aus Producten der trocknen Destillation.**

Den Holzgeist stellt man aus den Producten der trocknen Destillation zuerst als rohen Holzgeist dar, indem man das wässrige Rohdestillat, den sogenannten Holzessig wiederholt rectificirt und dabei die zuerst übergehenden flüchtigen Fractionen sammelt. Der rohe Holzgeist wird fabrikmässig im Grossen bereitet und ist ein käuflicher Artikel, der zur Darstellung des reinen Methylalkohols benutzt wird.

Der rohe Holzgeist ist ein Gemenge von Methylalkohol, Essigsäure, Ammoniakbasen, Essigsäuremethyläther, Lignon, Aceton, Aldehyd, Mesit, Pyroxanthin und flüchtigen Brenzölen. (S. oben S. 182.)

Behufs der Darstellung von reinem Methylalkohol rectificirt man den rohen Holzgeist zunächst wiederholt mit gelöschtem Kalk und sammelt

dabei stets die flüchtigen Fractionen. Dann entwässert man letztere durch Destilliren mit Aetzkalk. Hierdurch kann man aber nicht alles Brenzöl entfernen. Man benutzt daher die Eigenschaft des Methylalkohols mit Chlorcalcium eine ziemlich constante Verbindung einzugehen, man destillirt das zu reinigende Material mit Chlorcalcium im Wasserbade, so lange als noch überschüssiger Holzgeist übergeht, mit dem die flüssigen Brennzöle auch überdestilliren.

In der Retorte bleibt eine Verbindung von Methylalkohol mit Chlorcalcium zurück. Diesen Rückstand löst man in Wasser und destillirt ihn nun weiter für sich. Durch den Zusatz des Wassers wird diese Verbindung des Methylalkohols zersetzt, es destillirt nun Wasser und von Brenzölen reiner Methylalkohol über, der beim Rectificiren mit Aetzkalk entwässert wird und rein übergeht. (Kane.)

Nach Weidmann und Schweizer enthält der rohe Holzgeist Essigsäuremethyläther, Lignon und Mesit. Zuerst wird bei den Destillationen mit Kalk aus dem Essigsäuremethyläther noch Methylalkohol frei. Ist durch wiederholtes Destilliren mit Kalk das Brenzöl grösstentheils entfernt, so kann das Destillat noch Mesit und Lignon und wenig Brenzöl enthalten. Man sättigt es nun mit Chlorcalcium und destillirt ohne weiteren Zusatz von Chlorcalcium (wodurch das Lignon auch zurückgehalten werden würde) im Wasserbade. Hierbei destilliren Mesit und Lignon mit wenig Holzgeist ab, der Holzgeist bleibt in Verbindung mit Chlornatrium in der Retorte. Diese Verbindung zersetzt man durch Zusatz von Wasser und destillirt, wobei nun Wasser und reiner Holzgeist übergehen. (Weidmann und Schweizer).

Nach Wöhler stellt man aus dem rohen Holzgeist den reinen Holzgeist auf folgende Weise dar: Man mischt den rohen Holzgeist unter Vermeidung des Erhitzens mit dem gleichen Gewichte conc. Schwefelsäure und destillirt mit 2 Gewichtstheilen Kleesalz. Es geht erst eine brennbare Flüssigkeit, dann oxalsaures Methyloxyd, das krystallisirbar ist, über. Man stellt die Krystalle dieses Aethers dar, sammelt sie und zersetzt dieselben durch Destilliren mit Wasser. (Wöhler, *Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI. S. 376. 1852.*)

Der Phenylalkohol $\left.\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}O_2$ (die Carbolsäure Runge's) ist von Runge 1834 im Steinhohlentheeröle entdeckt. Laurent hat diesen Körper später genauer untersucht. Nach Laurent gewinnt man ihn am besten aus der bei 150—200° siedenden Fraction des Steinkohlentheeröls. Man schüttelt sie mit einer heissgesättigten Lösung von Kali in Wasser, wirft noch gepulvertes Aetzkali hinein und erhält dadurch die krystallisirte Kaliverbindung des Phenylalkohols. Man trennt diese Verbindung von dem flüssigen Theil, zersetzt die Kaliverbindung durch Salzsäure, und bekommt hierbei wieder ein Oel, das man mittels Chlorcalcium trocknet und destillirt. Das Destillat kühlt man langsam, wobei der Phenylalkohol, der ein fester Körper ist, auskrystallisirt.

Nach Williamson und Scrugham (*London R. Soc. Proceed. VII. p. 18. 1854.*) stellt man den Phenylalkohol aus dem Steinkohlentheer-

kreosot dadurch leichter als durch fractionirtes Destilliren dar, dass man einige Krystalle von reinem Phenylalkohol in das Steinkohlenkreosot von 186—188⁰ Siedepunkt wirft und längere Zeit damit stehen lässt. Es scheidet sich dadurch mit der Zeit eine beträchtliche Menge an den vorhandenen Krystallen aus.

Der Phenylalkohol hat eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Kreosote und manches käufliche Kreosot ist fast weiter nichts als Phenylalkohol. Man hielt daher eine Zeit lang Kreosot und Phenylalkohol für einerlei.

Nach Gorup-Besanez (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII. S. 231. 1855*) ist aber Kreosot aus Buchenholztheer (Reichenbach's Kreosot) vom Phenylalkohol verschieden. Ersteres giebt beim Kochen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali kein Chloranil, sondern einen anderen gechlorten Körper $C_{26}H_6Cl_6O_6$, den er Hexachlorxylen nannte.

Fairlie prüfte Steinkohlentheerkreosot, um die Frage zu entscheiden, ob solcher immer Phenylalkohol sei oder nicht. Er erhielt aus dem käuflichen Steinkohlenkreosot, aus denjenigen Fractionen, welche höher als Phenylalkohol sieden, das mit dem Phenylalkohol $C_{12}H_6O_2$ homologe Cressol $C_{14}H_8O_2$. (*London. R. Soc. proceed. VII. p. 143. 1855.*)

Bei der trocknen Destillation eines Fettes, des Ricinusöls, wird, wie es scheint, der Oenanthylalkohol erhalten.

Destillirt man das Ricinusöl mit Kalihydrat, so entstehen mehrere flüchtige Körper, welche entweder in die Klasse der Aldehyde, oder die der Ketone, oder die der Alkohole gehören.

Die indifferente Flüssigkeit, welche sich unter jenen flüchtigen Körpern befindet, ist bald für Oenanthylalkohol $C_{14}H_{16}O_2$, bald für Caprylaldehyd $C_{16}H_{16}O_2$ und Caprylalkohol $C_{16}H_{18}O_2$ gehalten worden.

Bouis beschrieb diesen Körper zuerst einmal als Caprylalkohol und bald darauf wieder als Oenanthylalkohol. Später, 1855, gab er an, dass bei diesem Processe bald Caprylalkohol, bald Caprylaldehyd erhalten werde.

Moschnin (*Chem. Gaz. 1853. p. 430*) beschrieb ihn als Caprylkohol. Siedepunkt 178⁰. Railton (*Chem. Soc. Qu. I. Vol. VI. p. 205*) erklärte ihn wieder für Oenanthylalkohol, und auch Wills (*Chem. Soc. Qu. I. Vol. VI. p. 307*) fand die Analysen dieser Körper besser mit der Formel des Oenanthylalkohols als mit der des Caprylalkohols übereinstimmend. (Der Siedepunkt 175⁰.)

Nach Limpricht (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII. p. 242.*) erhält man bei der Destillation des Ricinusöls mit Kalihydrat und Rectification des Productes bei 178⁰ Caprylaldehyd, der sich bei Zusatz zweifachschwefligsaurer Alkalisalze in der Form jener krystallisirbaren Verbindungen, welche die Aldehyde charakterisiren, gewinnen und aus diesen rein darstellen lässt. Ein Alkohol entsteht nach Limpricht hierbei nicht.

Dieser Angabe ist von Staedeler später insofern widersprochen, als dieser Chemiker wiederum angiebt, neben einem Körper von der Formel des Caprylaldehyds auch den Oenanthylalkohol erhalten zu haben.

Staedeler destillirte die Natronseife des Ricinusöls mit einem Ueber-

schusse von Natronhydrat. Den in der Vorlage condensirten ölförmigen Körper unterwarf er der fractionirten Destillation und sammelte die zwischen 150 und 183° übergehende Fraction. Diese wurde mit zweifach-schwefligsaurem Natron geschüttelt; sie erstarrte dabei zu einer butterweichen Masse. Nach 24stündigem Stehen wurde das eingeschlossene Wasser durch Leinwand abgepresst, und die zurückbleibende Masse zwischen mehrfach erneuerten Lagen Fliesspapier dem Drucke einer hydraulischen Presse ausgesetzt.

Das nicht an zweifach-schwefligsaures Natron gebundene Product wurde aus dem Papiere durch Destillation mit Wasser wiedergewonnen, mit Chlorcalcium entwässert, und für sich der Destillation unterworfen. Nach weiterer Reinigung nahm dieses Oel den Siedepunkt 177 bis 177,5° an, und die Analyse desselben führte zur Formel des Oenanthylalkohols $C_{14}H_{16}O_2$. Der andere Körper, der mit zweifach-schwefligsaurem Natron die feste Verbindung gegeben hatte, gab, nachdem er aus dieser Verbindung isolirt worden, bei der Analyse die Formel des Caprylaldehyds $C_{16}H_{16}O_2$, hatte aber mehr die Eigenschaften eines Ketons. (Staedeler, *Journal f. prakt. Chem. Bd. 72. S. 241.*)

b) Abscheidung der Alkohole aus den Producten der Gährung der Zuckerarten. Bei der Gährung der Zuckerarten verwandelt sich der bei Weitem grössere Theil des Zuckers nach der

Gleichung $C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,C_4H_6O_2 + 2\,C_2O_4$

in Weingeist und Kohlensäure. Dabei bilden sich aber auch stets geringe Mengen der höheren Alkohole der Methylreihe, die man in der Technik mit dem Namen Fuselöle bezeichnet. Diese Fuselöle können im Allgemeinen wohl als Gemenge von Propylalkohol, Butylalkohol und Amylalkohol, vielleicht auch von Caproylalkohol angesehen werden, von welchen je nach der Natur des der Gährung unterworfenen Materials bald der eine, bald der andere in grösserer Menge erzeugt wird. Bei der Gährung der Kartoffel erzeugt sich als Fuselöl zumeist der Amylalkohol. Nach einer Angabe von Pasteur soll sich stets etwas Glycerin bei der Gährung der Zuckerarten bilden.

Da die Alkohole ganz neutrale Körper sind, so bleibt als Trennungsmittel nichts weiter übrig als die fractionirte Destillation. Die Siedepunkte der Alkohole sind oben S. 249 angegeben.

Der Propylalkohol $\left.\begin{matrix}H\\C_6H_7\end{matrix}\right\}O_2$ wurde von Chancel (*Compt. rend. T. XXXVII. p. 410*) als ein Bestandtheil des Fuselöls des von Weintrebern bereiteten Branntweins aufgefunden. Bei der fractionirten Destillation dieses Fuselöls geht er zuerst über.

Den Butylalkohol $\left.\begin{matrix}H\\C_8H_9\end{matrix}\right\}O_2$ fand Wurtz neben Amylalkohol und Weingeist als ein Gemengtheil im Kartoffelfusel auf.

Der Amyalkohol $\left.\begin{matrix}H\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$ macht im Wesentlichen das Kartoffelfuselöl aus. Das Fuselöl des aus Weintrestern bereiteten Branntweins enthält ebenfalls Amylalkohol, wie Balard fand.

Der Caproylalkohol $\left.\begin{matrix}H\\C_{12}H_{13}\end{matrix}\right\}O_2$ wurde von Faget (*Comptes rend. T. XXXVII. p. 730*) in dem Theile der aus Weintrestern bereiteten Fraction aufgefunden, der weniger flüchtig ist als der Amylalkohol.

Anhang zu den Alkoholen.

Die Zuckerarten.

Gegenwärtig neigen sich die Ansichten der Chemiker über die Natur der Zuckerarten meistens der Annahme zu, dass diese Körper eine Klasse nicht flüchtiger Alkohole ausmachen. Dabei wirft man meist alle süssschmeckenden indifferenten organischen Substanzen in eine und dieselbe Gruppe zusammen, während die gemeinhin als Zucker bezeichneten Körper ihren Formeln nach mindestens zwei ganz verschiedene Reihen bilden.

Die eine Reihe, aus der allerdings nur wenige Glieder bekannt sind, hat die allgemeine Formel $C_{2n}H_{2n+2}O_{2n} + mC_2H_2$.

Die andere Reihe hat die allgemeine Formel der Kohlenhydrate nebst deren Homologen $C_{2n}H_{2n}O_{2n} + mC_2H_2$.

Die erste Reihe schliesst sich an die Alkohole der Methylreihe in den Formeln eng an, und steht mit dem einfachsten Alkohole, dem Methylalkohole, der das Anfangsglied der ersten Horizontalzeile der auf S. 23 aufgestellten Alkoholtabelle ausmacht, in der Beziehung, dass der Methylalkohol auch als Anfangsglied für jene Reihe von Zuckerarten angesehen werden kann, wie es die Seite 23 in der ersten Verticalreihe unter einander gestellten Formeln vom Methylalkohol bis zum Mannit ausdrücken. Diese Formeln steigen in der angegebenen Ordnung von Glied zu Glied um $C_2H_2O_2$. Ordnet man die Zuckerarten nach dieser Verschiedenheit der Formeln, so hat man:

1) Zuckerarten von der Formel $C_{2n}H_{2n+2}O_{2n} + mC_2H_2$

Methylalkohol	$C_2H_4O_2$,	
Glycol	$C_4H_6O_4$,	
Glycerin	$C_6H_8O_6$,	Aether, Alkohole — Wasser?
Pinit?	$C_{12}H_{12}O_{10} = C_{12}H_{14}O_{12} - 2HO$,	
Quercit?	$C_{12}H_{12}O_{10} = C_{12}H_{14}O_{12} - 2HO$,	
Dulcit	$C_{12}H_{14}O_{12}$	
Mannit	$C_{12}H_{14}O_{12}$ und der homologe	
Erythromannit	$C_{14}H_{16}O_{12}$.	

Entwickelt man dann von diesen Anfangsgliedern ausgehend die homologen um C_2H_2 höheren Glieder, so sieht man bei den ersten hierdurch entstehenden Reihen, wie die Begriffe Alkohole und Zuckerarten zusammenfallen.

2) Zuckerarten von der Formel der Kohlenhydrate $C_{2n}H_{2n}O_{2n} + m\,C_2H_2$.

Traubenzucker	$C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,HO$
Rohrzucker	$C_{12}H_{11}O_{11}$
Mélézitose	$C_{14}H_{11}O_{11}$
Mycose	$C_{12}H_{11}O_{11} + 2\,HO$
Milchzucker	$C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,HO$
Inosit	$C_{12}H_{12}O_{12} + 4\,HO$
Sorbin	$C_{12}H_{12}O_{12}$
Melitose	$C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,HO$
Eucalyn	$C_{12}H_{12}O_{12}$ Homologe?
Pinit?	$C_{12}H_{12}O_{10} = C_{10}H_{10}O_{10} + C_2H_2$
Quercit?	$C_{12}H_{12}O_{10} = C_{10}H_{10}O_{10} + C_2H_2$
Phloroglucin	$C_{12}H_6O_6 + 6\,HO$.

Diese Zuckerarten zweiter Ordnung differiren in ihren Formeln von denen der vorigen Ordnung, welche gleichviel Kohlenstoffatome enthalten, um $-H_2$.

In einem ähnlichen Verhältnisse stehen aber auch die mit den Alkoholen der Protylreihe isomeren Körper, die man Aldehyde nennt, zu den Alkoholen der Methylreihe. Z. B.:

	Protylalkohol.		Akrylalkohol.
Alkohole der Protylreihe:	Unbekannt. $\left.\begin{matrix}H\\C_2H\end{matrix}\right\}O_2$	Unbekannt. $\left.\begin{matrix}H\\C_4H_3\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_2$
Aldehyde:	Unbekannt. $C_2H_2O_2$	Aldehyd. $C_4H_4O_2$	Propylaldehyd. $C_6H_6O_2$
Alkohole der Methylreihe:	Methylakohol. $C_2H_4O_2$	Weingeist. $C_4H_6O_2$	Propylalkohol. $C_6H_8O_2$

Es ist ferner augenscheinlich, dass die Formeln der flüchtigen Aldehyde zu der eines Zuckers, z. B. des Traubenzuckers und Quercits, in demselben Verhältnisse stehen, wie die Formel des Methylalkohols zu der des Mannits, denn man hat, wenn man dem Erythromannit die Formel $C_{14}H_{16}O_{12}$ (nicht $C_{12}H_{15}O_{12}$, wie einige Chemiker [s. oben S. 222] sie annehmen) beilegt:

Alkohole.		Homologe.		Aldehyde.		Homologe.	
Methylalkohol	$C_2H_4O_2$	Weingeist	$C_4H_6O_2$	Unbekannt	$C_2H_2O_2$	Aldehyd	$C_4H_4O_2$
Unbekannter Alkohol	$C_{10}H_{12}O_{10}$	Unbekannt	$C_{12}H_{14}O_{10}$	Unbekannt	$C_{10}H_{10}O_{10}$	Quercit	$C_{12}H_{12}O_{10}$
Mannit	$C_{12}H_{14}O_{12}$	Erythromannit	$C_{14}H_{16}O_{12}$	Traubenzucker	$C_{12}H_{12}O_{12}$	Unbekannt	$C_{14}H_{14}O_{12}$

Der Mannit ist hiernach Methylalkohol $C_2H_4O_2 + 5\,C_2H_2O_2$ und ebenso der Traubenzucker unbekannter Aldehyd $C_2H_2O_2 + 5\,C_2H_2O_2$, der Quercit ist Aldehyd $C_4H_4O_2 + 4\,C_2H_2O_2$, und es ist auch nicht zu verkennen, dass die Zuckerarten in ihren Reactionen eine gewisse Aehnlichkeit mit den Aldehyden haben. Der Traubenzucker wird wie der gewöhnliche Aldehyd $C_4H_4O_2$ durch Kali zerstört, wobei braune Zer-

setzungsproducte sich bilden, der Aldehyd wie der Traubenzucker reducirt aus alkalischer Silberlösung das Silberoxyd zu metallischem Silber; die Frage, ob die Zuckerarten Alkohole sind, dürfte daher mit der Frage: ob die Aldehyde (s. das folgende Capitel) Alkohole sind, zusammenhängen; die Zukunft mag diese Frage erledigen, hier sollen die Zuckerarten einstweilen den Alkoholen angereiht werden. Die bis jetzt bekannten Zuckerarten sind folgende:

I. Klasse. Zuckerarten von der Formel $C_{2n}H_{2n+2}O_{2n} + mC_2H_2$.

1) Glycerin $C_6H_8O_6$. Entdeckung, Vorkommen und Methoden zur Abscheidung dieses Alkohols aus seinen ätherartigen Verbindungen sind schon oben S. 232 und 240 angegeben.

2) Der Mannit (krystallisirt $C_{12}H_{14}O_{12}$), entdeckt von PROUST (GEHLEN's *Journ. f. Phys. u. Chem. II. 83*), LIEBIG bestimmte später die Zusammensetzung genau.

Auf den Mannit hat man bei jeder Art von Pflanzensäften zu achten, er findet sich in den ausfliessenden und an der Luft eintrocknenden Säften der Eschen (Fraxinusarten) und auch in durch Gährung veränderten Säften, Extracten von Vegetabilien und ist nicht an bestimmte Gattungen von Pflanzen gebunden. Auch die Pflanzen der untersten Ordnungen, wie Algen, Pilze, enthalten Mannit. Im Thierreiche ist er noch nicht angetroffen.

3) Der Phycit $C_{12}H_{14}O_{16}$ (?) ist eine von LAMY 1852 (*Annal. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XXXV. p. 129*) in Protococcus vulgaris aufgefundene Zuckerart.

4) Dulcit, Dulcose, nannte LAURENT ein von ihm 1850 in einer von Madagascar nach Paris gekommenen mannaartigen oder rohzuckerartigen Substanz aufgefundene Zuckerspecies. Ihre Zusammensetzung ist wie die der beiden vorigen $C_{12}H_{14}O_{12}$. Die Abstammung jener Substanz ist nicht näher bekannt geworden.

5) Der Quercit $C_{12}H_{12}O_{10} = C_{12}H_{14}O_{12} - 2\,HO$ ist hierher zu zählen, wenn man ihn als einen Aether des Mannits, nämlich als Mannit — Wasser ansieht. Er kann aber auch zu den Zuckerarten der folgenden Klasse gerechnet werden. (S. w. unten.)

6) Der Erythromannit, wenn er die Formel $C_{14}H_{16}O_{12}$ (GERHARDT) hat, wäre das erste Glied der Reihe, welches die Homologen vom Mannit bezeichnet, nämlich $C_{14}H_{16}O_{12} = C_{12}H_{14}O_{12} + C_2H_2$. Er ist von STENHOUSE durch Metamorphose aus dem Pikroerythrin 1848 dargestellt worden. STENHOUSE legte ihm die Formel $C_{10}H_{13}O_{10}$, STRECKER die Formel $C_{16}H_{20}O_{16}$ bei, nach Anderen hat er die Formel $C_{12}H_{15}O_{12}$.

7) Das Orcin $C_{14}H_8O_4$, es ist vielleicht ein einfacher Aether des vorigen Alkohols, d. h. Erythromannit — Wasser,

Erythromannit $C_{14}H_{16}O_{12} - 8\,HO =$ Orcin $C_{14}H_8O_4$.

Es mag hier noch darauf hingewiesen werden, dass es gar nicht

unwahrscheinlich ist, dass in Zukunft noch häufiger einfache Aether, wie Aetherverbindungen der Alkohole der Klasse $C_{2n}H_{2n+2}O_{2n} + mC_2H_2$ als Naturproducte angetroffen werden. Denn die höheren Alkohole scheinen fähig zu sein, in solche Körper, die sich als Alkohol — Wasser ansehen lassen, überzugehen, z. B. wenn aus einer ihrer ätherartigen Verbindungen die Säure ausgeschieden wird, — man vergleiche unten bei den Aethern das Mannitan und Mannid, — und was zusammengesetzte Aether anlangt, so kennen wir schon eine solche Verbindung des Anfangsgliedes dieser Alkohole, nämlich des Methylalkohols und die vielen Glyceride als Naturproducte.

Das Gaultheriaöl (Oil of Wintergreen), das flüssige Oel der Gaultheria procumbens, einer in New-Jersey gemeinen Pflanze, besteht, wie CAHOURS 1843 nachwies (s. *Compt. rend. XVI. p. 853. Centralbl. 1843. S. 699*) zum Theil in

$$\text{Salicylsäuremethyläther} \left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_2 \\ C_2H_3,H \end{matrix}\right\} O_4 = C_{16}H_8O_6.$$

Und so mögen auch noch von den höheren nicht flüchtigen Alkoholen zusammengesetzte Aether angetroffen werden.

II. Klasse. Zuckerarten von der Formel $C_{2n}H_{2n}O_{2n} + mC_2H_2$.

Hierher gehören alle diejenigen Zuckerarten, die man Kohlenhydrate nennen kann, und die Homologen derselben.

1) Der Rohrzucker $C_{12}H_{11}O_{11}$, er ist zuerst aus dem Zuckerrohre, Saccharum officinarum, gewonnen.

Den Zucker haben die Chinesen lange vor den Europäern gekannt. Letztere sollen ihn durch die Araber zuerst kennen gelernt haben, denen man die Erfindung der Kunst, den Zucker krystallisiren zu lassen, zuschreibt. In Europa scheint etwa zur Zeit der Eroberungen Alexanders des Grossen der Zucker als seltener Artikel eingeführt und als Arzneimittel gebraucht worden zu sein. Venetianische Kaufleute brachten ihn während der Kreuzzüge im südlichen Europa zwar in den Handel, aber in eigentlichen Gebrauch kam er erst, nachdem man in Amerika Zuckerplantagen angelegt hatte.

In den Runkelrüben ist der Rohrzucker zuerst 1747 von MARGGRAF in Berlin nachgewiesen. ACHARD machte in Preussen die ersten Versuche, den Zucker aus der Zuckerrübe zu gewinnen, indessen kam die Fabrication des Rübenzuckers erst während der Continentalsperre zur Bedeutung.

In neuester Zeit ist auch die Zuckerhirse Sorghum saccharatum behufs der Zuckerfabrication angebaut.

GAY-LUSSAC, THÉNARD, PROUT, BERZELIUS ermittelten die Zusammensetzung des Zuckers.

2) Der Milchzucker (krystallisirt $C_{12}H_{10}O_{10} + 2HO$) ist von BARTHOLDI 1619 schon erwähnt. Analysirt wurde er von BERZELIUS, GAY-LUSSAC und THENARD, PROUT und von LIEBIG.

3) Der Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$ (Glucose) wurde zuerst von Lowitz 1792 und Proust 1802 als eigenthümliche Zuckerspecies erkannt. Kirchhoff (*Schwgg. IV. 108*) machte 1811 die Entdeckung, dass die Stärke beim Kochen mit Schwefelsäure in Traubenzucker übergehe, 1814 erkannte er dieselbe Umwandlung durch Kleber Braconnot verwandelte auf gleichem Wege zuerst die Cellulose in Zucker.

Fruchtzucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$ (nicht krystallisirbarer Zucker, Sucre interverti, Chulariose). Diese Zuckerart ist lange Zeit mit Traubenzucker verwechselt, von dem er durch sein Verhalten zu polarisirtem Lichte sich unterscheidet (s. unten die Zusammenstellung). Dieselbe Zuckerart bildet sich bei der Einwirkung von Säuren auf andere Zuckerarten (Sucre interverti). Auch bei der Einwirkung der Hefe auf Zucker bildet sich, bevor die Gährung eintritt, diese Zuckerart. Wahrscheinlich sind die als Fruchtzucker bezeichneten Zucker nicht alle identisch.

4) Der Quercit (krystallisirt $C_{12}H_{12}O_{10}$) von Dessaignes 1851 (*Compt. rend. XXXIII. p. 308*) entdeckt und analysirt. Er ist bis jetzt nur in den Eicheln angetroffen. Man kann diesen Zucker als einen mit einem noch unbekannten Zucker $C_{10}H_{10}O_{10}$ homologen Zucker ansehen.

5) Der Inosit (krystallisirt $C_{12}H_{12}O_{12} + 4HO$) von Scherer 1850 in der Fleischflüssigkeit entdeckt und analysirt. Im Pflanzenreiche wurde er von Vohl 1856 nachgewiesen, der ihn in den Bohnen auffand und daher Phaseomannit nannte. 1857 erkannte derselbe die Identität des Phaseomannits mit Scherer's Inosit.

6) Das Sorbin ($C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{12}H_9O_9$, die Bleiverbindung ist $C_{12}H_9O_9, 4PbO$) von Pelouze 1852 in dem durch Gährung veränderten Safte der Vogelbeeren (Saft, der 13—14 Monate in Steingutschalen gestanden und mit Schimmelvegetationen überzogen worden) entdeckt.

7) Die Melitose ($C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$, wie Glucose) von Berthelot 1858 als eigenthümliche Zuckerspecies erkannt. Sie ist in der australischen Manna, Eucalyptusmanna, enthalten. Johnston beschrieb sie 1843 als Traubenzucker.

8) Eucalyn $C_{12}H_{12}O_{12}$ nennt Berthelot eine Zuckerart, die man in der Lösung der Melitose findet, wenn man diese durch Bierhefe in Gährung gebracht hat; sie beträgt die Hälfte vom angewandten Gewichte der Melitose.

9) Pinit ($C_{12}H_{12}O_{10}$, wie Quercit) aus dem von Pinus lambertiana in Californien stammenden Zucker von Berthelot 1855 dargestellt und als eigene Zuckerspecies aufgestellt.

10) Mycose ($C_{12}H_{11}O_{11} + 2HO$ krystallisirt) von Mitscherlich 1858 als eigethümliche Zuckerspecies erkannt. Sie war von Wiggers im Mutterkorn aufgefunden und bis dahin für Mannit gehalten.

11) Trehalose von Berthelot 1858 in einer Probe türkischer Manna aufgefunden, die auf der Pariser Industrie-Ausstellung mit ausgestellt war.

12) Die **Melezitose** $C_{12}H_{11}O_{11}$, von Berthelot 1858 in der Manna von Briançon entdeckt.

13) Das **Phloroglucin** (krystallisirt $C_{12}H_6O_6 + 4HO$, die Bleiverbindung ist $C_{12}H_6O_6 + 4PbO$), von Hlasiwetz 1856 bei der Spaltung des Phloretins durch Kali in diesem Zucker und Phloretinsäure erhalten.

Zu erwähnen ist hiernach noch eine Zuckerart, die weder der ersten noch der zweiten Klasse angehört; nämlich:

14) Der **Indicanzucker** $C_{12}H_{10}O_{12}$, von Schunck 1856 bei der Spaltung des Indicans $C_{52}H_{33}NO_{36} = C_{16}H_5NO_2$ Indigblau $+ 3C_{12}H_{10}O_{12} - 2HO$.

Endlich hat Michaelis 1858 unter der Benennung Teutlose zwei Zuckerarten, von denen die eine die Polarisationsebene rechts, die andere links dreht, unterschieden. Diese beiden Zuckerarten fanden sich 1857 in der Zuckerrübe.

An diese Zuckerarten reihen sich dann noch an:

16) Stärke $= C_{12}H_{10}O_{10}$;
17) Inulin $= C_{12}H_{10}O_{10}$;
18) Lichenin $= C_{12}H_{10}O_{10}$;
19) Gummi $= C_{12}H_{10}O_{10}$;
20) Dextrin $= C_{12}H_{10}O_{10}$.

Zur näheren Charakteristik der Zuckerarten sind in den folgenden Tabellen die Zuckerarten einmal nach ihrem optischen Verhalten, ein andermal nach ihrem Verhalten bei der **Trommerschen** Probe zusammengestellt.

Die Zuckerten und die ihnen verwandten Kohlenhydrate verhalten sich nämlich zu polarisirtem Lichte verschieden. Sie sind zum Theil inactiv, d. h. sie drehen die Polarisationsebene gar nicht, zum Theil activ, d. h. sie drehen diese Ebene nach rechts oder links.

0 oder inactive.	+ oder rechtsdrehende.		— oder linksdrehende
Glycerin.	Rohrzucker.	Pinit.	Fruchtzucker.
Mannit.	Traubenzucker.	Milchzucker.	Sorbin.
	Melitose.	Mycose.	Gummi.
	Melezitose.	Dextrin.	
	Trehalose.		

Was die Reduction des Kupferoxyds in alkalischer Lösung anbetrifft, so reduciren

das Kupferoxyd	nicht das Kupferoxyd	
Fruchtzucker,	Glycerin,	Melitose,
Traubenzucker,	Mannit,	Pinit,
Milchzucker,	Quercit,	Rohrzucker,
Eucalyn,	Inosit,	Gummi,
Sorbin,	Trehalose,	
Dextrin,		

wenn die Lösung dieser Zuckerarten mit der Probeflüssigkeit (der Lösung von Kupfervitriol und Weinsäure in überschüssiger Natronlauge) bis zum Sieden erhitzt wird.

Einige Zuckerarten und Kohlenhydrate wandeln sich durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure um und reduciren nach dieser Behandlung das Kupferoxyd, wie die vorigen, bis zu rothem Oxydul. Dieselbe Umwandlung erleiden diese Zuckerarten auch dann, wenn sie sehr lange mit der Probeflüssigkeit gekocht werden. So verhalten sich

Rohrzucker, Melitose, Mycose, Melezitose, Quercit und Stärke.

Mannit und Glycerin reduciren nach dem Kochen mit Schwefelsäure das Kupferoxyd nicht.

Vorstehendes über Vorkommen und Natur der Zuckerarten. Was nun die auf die Zuckerarten bezüglichen Methoden anbetrifft, kann von Darstellungsmethoden hier gar nicht die Rede sein. Das Glycerin ist hier nur zur Vervollständigung der Reihen, um deren Entwicklung es sich handelte, wiederholt, und was die ätherartigen Zuckerverbindungen anlangt, so sind diese oben bei der Abscheidung der Säuren aus Salzen (s. S. 229 Glucoside) schon besprochen. Das Folgende handelt daher nur noch von den Scheidungsmethoden, mittels deren man den Zucker aus verschiedenen Materialien, von denen sie einen Gemengtheil ausmachen, gewinnt, und von den Umwandlungen einiger Substanzen, die vielleicht nichts Anderes als ätherartige Zuckerverbindungen sein mögen, denen man aber aus Mangel an Kenntniss ihrer Constitution überhaupt noch keinen Platz im Systeme anweisen kann, so wie endlich von einigen Behandlungsmethoden, welche im Allgemeinen günstigen Erfolg hatten, um die Zuckerarten in andere Producte umzusetzen.

1) Abscheidung von Zucker aus thierischen Substanzen, welche nicht freien Zucker enthalten, sondern als Zuckerverbindungen angesehen werden müssen.

Eine der merkwürdigsten Substanzen ist die zuckerbildende Substanz (Matière glucogène) der Leber. Bernard beobachtete sie zuerst. Er fand, dass durch Auswaschen mit Wasser von Zucker befreite Lebersubstanz nach kurzer Zeit neue Mengen Zucker an Wasser abtrat, der durch eine Art Gährung erzeugt zu werden schien. Im Jahre 1857 gelang es Bernard, diesen Stoff zu isoliren, wozu er ein Verfahren einschlug, das beinahe ganz dasselbe ist, nach welchem V. Hensen fast ein Jahr früher (Juli 1856) diese Substanz schon gewonnen hatte. Die Darstellung dieses Stoffes ist nach den Angaben beider Forscher folgende: Die noch warme und blutige, in kleine Stückchen zerhackte Leber eines kräftigen und wohlgenährten Thieres wird in eine gerade hinreichende Menge kochenden Wassers geworfen, und kurze Zeit das Kochen unterhalten. Alsdann zerkleinert man die herausgenommenen Stücke im Mörser vollständig und kocht mit dem obigen Wasser noch $^3/_4$—1 Stunde lang, presst die gekochte Flüssigkeit durch Leinwand und filtrirt dann durch ein Papierfilter. Das weisslich opalescirende Filtrat wird mit seinem 4—5fachen Volumen Alkohol übergossen, wodurch ein reichlicher weisslich flockiger Niederschlag gebildet wird, der der Hauptsache nach aus der zuckerbildenden Substanz besteht und ausserdem noch Spuren

von Zucker, Gallensubstanzen, anderen Extractivstoffen und einer sehr schwer trennbaren eiweissartigen Materie enthält.

Den Zucker, die Extractivstoffe entfernt man durch Waschen mit Alkohol, den eiweissartigen Stoff durch Fällung mit Essigsäure aus der wässrigen Lösung nach Bernard. Durch Fällen mittels Alkohol kann man dann den Stoff gereinigt erhalten (nach Bernard's Methode ist das kohlensaure Kali durch Neutralisation mittels Essigsäure und Waschen mit Alkohol zu entfernen). Die so erhaltene Substanz reagirt neutral, besitzt weder Geruch noch Geschmack, zertheilt sich gleichmässig in aufgegossenem Wasser mit starkem Opalesciren, wird durch Iod roth oder violett, selten rein blau gefärbt, giebt mit Natronkalk erhitzt kein Ammoniak ab, reducirt Kupferoxydhydrat nicht, ist unlöslich in starkem Alkohol, wird durch thierische Kohle, basisch essigsaures Bleioxyd etc. aus der wässrigen Lösung gefällt, gährt nicht mit Bierhefe. Alle diejenigen Einflüsse, welche das vegetabilische Amylum in Dextrin verwandeln, wandeln nun aber auch diesen Stoff der Leber in eine dem Dextrin analoge, die Polarisationsebene nach rechts drehende, in Wasser klar lösliche, von Iod nicht blaugefärbte, Kupferoxyd nicht reducirende, mit Hefe nicht gährende, in Alkohol unlösliche Substanz um. So erhält man also diesen dem Dextrin analogen Körper durch Rösten, kurze Einwirkung der Fermente oder der Mineralsäuren. Durch fortgesetztes Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, durch Einwirkung von Diastase, Speichel, Pankreassaft, Blut, wird jener Stoff in Zucker übergeführt, seine wässrige Lösung wird klar, es erfolgt keine Blaufärbung durch Iod, die Lösung wird durch Alkohol nicht mehr gefällt, sie reducirt Kupferoxyd leicht beim Erhitzen und gährt mit Bierhefe unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol.

Diese zuckerbildende Substanz findet sich nach Bernard stets in der Leber bei hungernden und bei verdauenden Thieren, im Winterschlafe, sowie im regen Leben. Eine grössere oder geringere Zufuhr von Blut und somit von Ferment zur Leber lässt nach Bernard die Bildung von Zucker in der Leber umfangreicher oder geringer werden. So wirken auch die verschiedenen Reize der Nerven nur mittelbar durch Blutzufuhr zur Leber auf die Zuckerbildung in derselben.

Eugene Pelouze hat den Einfluss rauchender Salpetersäure auf die zuckerbildende Substanz untersucht und hierbei sich überzeugt, dass dieselbe in Xyloidin umgewandelt wird. Er erhielt aus 1 Th. zuckerbildender Substanz 1,30 Th. Xyloidin. Durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure erhielt er aus der zuckerbildenden Substanz Oxalsäure.

Der von Eug. Pelouze ausgeführten Analyse zufolge hat die gereinigte Substanz die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12}$. Bernard beobachtete noch eine bemerkbare Verschiedenheit dieser Substanz von dem vegetabilischen Amylum. Das Amylum wird nur langsam durch Diastase verwandelt, die thierische Substanz fast augenblicklich, so dass es unmöglich ist, im thierischen Organismus zuckerbildende Substanz anzutreffen, die sich nicht sofort in Zucker umgewandelt hatte. (*Virchow's Archiv. Bd. XI. Neue Folge. Bd. I. S. 395. Sur le mécanisme phy-*

siologique de la formation du sucre dans le foie par Cl. Bernard. Compt. rendus, Cl. Bernard und Eugène Pelouze fils note sur la matière glycogène. Cosmos, Revue encyclopédique hebdom. VI. année II. Vol. I. livraison. p. 18.)

Ein Paar andere hier zu erwähnende Substanzen finden sich im Körper von Thieren der unteren Ordnungen. Diese sind das Chitin, das einen Bestandtheil des Skeletts der Crustaceen, der Arachniden und der Insecten ausmacht, und die Substanz, die sich im Mantel der Mantelthiere vorfindet.

Diese beiden Stoffe haben folgende Eigenschaften mit einander gemein. Sie sind unlöslich in kaltem und heissem Wasser, in Alkohol und in Essigsäure, von kochender concentrirter Kalilauge und von verdünnten Säuren werden sie nicht angegriffen, und haben mit den Eiweisskörpern überhaupt nichts gemein. Die erwähnte Substanz der Tunicaten ist stickstofffrei und hat dieselbe Zusammensetzung wie die Cellulose, $C_{22}H_{10}O_{10}$, wie Schmidt, Löwig, Kölliker und Payen es nachgewiesen haben. Das Chitin dagegen enthält ein Funfzehntel seines Gewichtes Stickstoff, den man durch Reinigungen nicht daraus entfernen kann, wie Schmidt, Lehmann und Schlossberger fanden. Beide Substanzen, die obenerwähnte und das Chitin, erinnern in Hinsicht ihrer Eigenschaften an die Substanz des Pflanzengewebes.

Diese Stoffe hat Berthelot kürzlich weiter untersucht. Er behandelte den Mantel einer Ascidie, der Cynthia papillata Sav., mit kochender concentrirter Salzsäure und dann mit Kalilauge und wusch die Substanz. In diesem gereinigten Zustande ist die Substanz zwar der Cellulose in manchen Beziehungen ähnlich, hat aber auch hinreichend verschiedene Eigenschaften, um von der Cellulose unterschieden zu werden, weshalb Berthelot dieselbe mit dem Namen Tunicin belegte.

Verbreitet man Tunicin in kalter concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich nach und nach zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Tropft man die entstandene Lösung in Wasser, sättigt mit Kreide, so enthält die Flüssigkeit neben einer unbestimmten Substanz Zucker, der das Kupferoxyd aus der alkalischen Kupferoxydkalilösung reducirt. Es ist also ein Zucker aus der Kategorie der Glucose hier entstanden.

Dasselbe, die Erzeugung von Zucker, gelang diesem Chemiker bei ähnlicher Behandlung des Chitins, das derselbe aus den Schalen des Hummers, der Canthariden etc. darstellte. Diese Umwandlung ist noch besonders dadurch interessant, dass die Substanz, welche verwandelt wird, stickstoffhaltig ist. (*Compt. rend. T. XLVII. p. 227—230.*)

2) Behandlung thierischer Stoffe zur Gewinnung von Zucker, der darin bereits frei vorhanden ist.

Man sucht den Zucker im thierischen Organismus in Flüssigkeiten, die von demselben ausgesondert werden, wie Harn, Milch, oder solchen, die man sich erst durch anzustellende Operationen verschafft. Bisher

hat man besonders in den Flüssigkeiten bestimmter Organe, wie Leber, Muskel, im Blute, und in den oben genannten Secreten, so wie den in Folge von Krankheiten ausgesonderten Flüssigkeiten den Zucker aufgesucht und bestimmt.

Die Flüssigkeiten einzelner Organe, wie die von Muskeln, verschafft man sich dadurch, dass man das Organ möglichst von Fett befreit, fein zerhackt, mit Wasser durchknetet und auspresst. Den Pressrückstand knetet man von Neuem mit Wasser zusammen, presst ihn nochmals und wiederholt dieses Verfahren mehrmals. Man erhält auf diese Weise eine Lösung des Zuckers, worin derselbe mit einer grösseren Anzahl anderer Stoffe, Eiweiss, Farbstoff, den Salzen des Blutes und der Fleischflüssigkeit gemengt enthalten ist.

Ganz besonders tritt die Eiweissmenge und die Menge der Salze im Blute überwiegend gegen Zucker auf, im Harne dagegen ist das Eisweiss meist spurenweise und nur bei krankhaftem Harne reichlicher vorhanden, während auch hier eine Menge von Salzen und die Gegenwart des Harnfarbstoffs die Bestimmung geringer Mengen Zucker erschweren. In der Milch ist der Milchzucker neben einer grossen Menge Casein enthalten, doch lässt sich dieses leicht durch Lab oder Aufkochen mit wenigen Tropfen Säuren unlöslich machen, in dem Serum bleiben dann neben dem Zucker die Salze des Blutes und geringe Mengen Eiweiss.

Wo der Eiweissgehalt sehr beträchtlich ist, wie z. B. im Blute, kann man es allerdings durch Kochen, nachdem man das Blut defibrinirt hat, coaguliren und die ausgeschiedenen Massen abseihen; die hierbei ablaufende Flüssigkeit ist dann wie eine andere noch unreine und etwas Eiweiss enthaltende zu behandeln.

Man erhält dabei aber stark gefärbte Flüssigkeiten.

Am besten verfährt man auch hier so, dass man das defibrinirte Blut mit einer hinreichenden Menge starken Alkohols versetzt und hierdurch erst die grössere Menge des Eiweisses ausscheidet.

Alle dergleichen auf solche Weise vorbereitete Flüssigkeiten concentrirt man durch Abdunsten in flachen Schalen bei gelinder Wärme. Die syrupförmigen Rückstände erwärmt und kocht man mit Alkohol, lässt diesen wieder verdunsten, löst dann einmal in Wasser, um Fette zu entfernen, erhitzt mit Thierkohle behufs der Entfärbung, dunstet ein und nimmt den Rückstand in stärkeren Alkohol auf. Es ist häufig nöthig, diese Operation mehrmals zu wiederholen.

Unter manchen Umständen ist es gerathen, die weingeistige Lösung, die den Zucker enthalten muss, mit einer Lösung von Aetzkali in Alkohol zu versetzen. Es fällt dann Zuckerkali nieder. Dieses Zuckerkali enthält nun den Zucker; ist es gefärbt, so entfernt man das Kali, behandelt die Zuckerlösung mit Thierkohle und wiederholt die Fällung mit Kali und die Reinigung, bis der Zucker farblos erhalten wird.

Ein anderes Verfahren zum Aufsuchen von Zucker in thierischen Organen ist folgendes. Es ist von v. Liebig bei der Untersuchung der Fleischflüssigkeit, dem wässrigen Inhalte der Muskeln, zuerst angewandt worden, und hat später zur Entdeckung des Inosits geführt.

Zuerst verschafft man sich eine wässrige Lösung der im Fleische enthaltenen löslichen Stoffe, durch wiederholtes Zusammenkneten des feingehackten Fleisches mit Wasser und Auspressen mittels einer starken Presse. Die vereinigten Flüssigkeiten, die eine sehr verdünnte saure Lösung der im Fleische enthaltenen Körper darstellen, seiht man durch Leinen. Die durchgeseihte Flüssigkeit giesst man in einen grossen gläsernen Kolben, stellt diesen in einen Kessel siedenden Wassers und setzt ihn der Temperatur des siedenden Wassers aus. Man lässt den Kolben so lange im Wasserbade stehen, bis die Flüssigkeit ihre Farbe verloren hat und das Eiweiss coagulirt ist. Dann seiht man ab und presst den Eiweissrückstand, in welchem die färbenden Stoffe eingeschlossen sind, aus.

Diese Flüssigkeit ist, wie schon oben bemerkt, sauer. Man neutralisirt sie deshalb mit Aetzbarytlösung, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Der Baryt soll hierbei die Erden, ferner Phosphorsäure oder vielmehr die Erdphosphate ausfällen. Man filtrirt und dunstet nun die Lösung im Wasserbade ein. Wenn der grösste Theil des Wassers abgedunstet ist, wendet man nicht mehr das Wasserbad an, sondern lässt den Rückstand freiwillig verdunsten. Hierbei scheidet sich zuerst Kreatin aus.

Soweit, als hiermit angegeben, hat das Verfahren zur Gewinnung des Kreatins bei v. Liebig's Untersuchung der Fleischflüssigkeit gedient.

Scherer untersuchte 1850 die hierbei bleibende Mutterlauge vom Kreatin weiter. Er entfernt den darin enthaltenen Baryt durch Schwefelsäure, dunstet die filtrirte Lösung ein, damit die flüchtigen Säuren, die an Baryt gebunden waren und nun frei geworden sind, verdunsten, und schüttelt den concentrirten Rückstand mit Aether. Der Aether nimmt die letzten Reste der noch vorhandenen flüchtigen Säuren und die durch die Schwefelsäure freigemachten nicht flüchtigen, wie Milchsäure, auf. Die Aetherlösung decantirt man von der wässrigen Schicht. Die wässrige Schicht versetzt man nun vorsichtig mit Alkohol, wodurch zuerst schwefelsaures Kali, das in der Lösung enthalten ist, ausgefällt wird. Indem man dann nach und nach grössere Mengen Alkohol hinzufügt, scheidet sich auch der Inosit in Krystallnadeln, die den Gypskrystallen gleichen, aus. Man sammelt diese und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeiste weiter.

Den Traubenzucker hat man auch wohl dadurch zu gewinnen gesucht, dass man die Lösungen, in denen man die Gegenwart desselben vermuthete, mit Kochsalz versetzte, durch Eindunsten concentrirte und die concentrirte Lösung freiwillig verdunsten liess, wobei sich dann eine Verbindung von Kochsalz mit Traubenzucker ausscheidet.

3) Behandlung der Vegetabilien behufs der Gewinnung des Zuckers aus denselben.

Der Zucker findet sich im Pflanzenreiche in den verschiedensten Organen, bei der Rübe z. B. in den Wurzeln, beim Zuckerrohre, der Zucker-

hirse in dem Stamme, ferner in den Nectarien der Blüthen, als Ausschwitzung auf Blättern und in den Früchten.

Sind die Organe hinreichend saftreich, wie es beim Zuckerrohre, der Zuckerhirse, den Rüben der Fall ist, so kann man das frische Material zerstampfen und durch mechanische Mittel, Auspressen, sich den Saft verschaffen und diesen wie eine zu reinigende Zuckerlösung behandeln.

Man neutralisirt den Saft mit kohlensaurem Kalk, um die Säuren zu binden, weil diese beim Eindunsten der Zuckerlösung manche Zuckerarten verändern. Wie es scheint, kann man ohne Nachtheil auch Aetzkalk anwenden, und vielleicht ist dieser letztere vorzuziehen, da der Kalk mit mehreren Stoffen, die in der Zuckerlösung vorhanden sind, unlösliche Verbindungen giebt, während die Verbindungen der Zuckerarten mit Kalk alle löslich sind. Ueberdies gehen die Zuckerkalklösungen nicht in Gährung über. Manche Proteinstoffe und die Gerbsäuren werden durch Kalk niedergeschlagen. Man entfernt, nachdem die Flüssigkeit durch Absetzen geklärt ist, den überschüssig gelösten Kalk durch Einleiten von Kohlensäure, versetzt den Saft mit Eiweiss, erhitzt damit zum Sieden, entfärbt durch Thierkohle und concentrirt den Saft durch Eindunsten. Endlich nimmt man den Rückstand in Alkohol von 80 Proc. auf.

Bei der Behandlung mit Alkohol ist es gut, den Syrup zuerst in der Kälte mit Alkohol von der angegebenen Stärke kalt zu behandeln. Der Fruchtzucker lässt sich auf diese Weise z. B. von anderen in Alkohol schwer löslichen Zuckerarten trennen.

Nimmt solcher Alkohol zu wenig auf, so erhitzt man damit zum Sieden, filtrirt, wo nöthig, und lässt die Lösungen freiwillig oder in sehr gelinder Wärme verdunsten.

Bleibt auch hierbei ein unlöslicher Rückstand, so wendet man verdünnteren Weingeist, etwa von 50 Proc. Alkoholgehalt, an.

Man versucht vor Allem den Zucker in concreter Form zu erhalten. Rasches Eindunsten bei 100° ist deshalb nicht anzurathen, weil die Zuckerarten zur Krystallisation meistens längere Zeit und Ruhe fordern, während sie bei höherer Temperatur die Fähigkeit zu krystallisiren häufig völlig einbüssen. Einige, wie Mannit, Inosit, krystallisiren aus der Lösung in starkem Alkohol leicht, der Mannit scheidet sich schon beim Erkalten seiner Lösung in Alkohol von circa 60—80 Proc. aus.

Besteht das Material, aus dem man den Zucker darzustellen beabsichtigt, in fleischigen Früchten, so kann man hierbei ganz ebenso verfahren. Das Sättigen der Säuren ist hier wegen der grösseren Mengen derselben nothwendig.

Zum Sättigen dienen kohlensaurer Kalk, kohlens. Baryt, kohlens. Bleioxyd, oder Thonerdehydrat, Aetzkalk. Man prüft mit kleinen Mengen zunächst, welches der Hülfsmittel am besten sich eignet, und wählt dieses zu der Operation im Grossen.

Vegetabilisches, an Zucker ärmeres Material zieht man am besten sogleich mit wässrigem Alkohol (von etwa 50 Proc.) in Verdrängungsapparaten aus.

Dieses Lösungsmittel ist überhaupt das empfehlenswertheste, und wo man die Kosten nicht zu scheuen braucht, immer statt des Wassers anzuwenden. Der Alkohol schlägt mehrere Pflanzenstoffe, die in Wasser löslich sind nieder, und verhütet während der Extraction das Eintreten der Gährung.

Wo man eine Veränderung des Zuckers nicht zu fürchten braucht, ist es zu rathen, bei diesem Verfahren das Material erst in sehr gelinder Wärme zu trocknen und nicht das frische Pflanzenorgan zu behandeln.

Die so erhaltene wässrig-weingeistige Lösung dunstet man in gelinder Wärme ein. Den Rückstand, der syrupförmig oder krystallinisch zurückbleibt, löst man in wenig Wasser, fügt kohlensauren Kalk, kohlensaures Blei dazu, nimmt ihn, nachdem die beigemengten Säuren dadurch neutralisirt worden, in Alkohol auf, und lässt diesen freiwillig verdunsten. Ist die Lösung gefärbt, so kann dieselbe nicht selten durch Behandeln mit Thierkohle entfärbt werden.

Am bequemsten entfernt man eine Menge Stoffe aus dem wässrig-weingeistigen zuckerhaltigen Auszuge durch Bleizuckerlösung und auch durch Bleiessig. Den Ueberschuss des zugesetzten Bleis fällt man nachher durch Schwefelwasserstoff und lässt die Flüssigkeit freiwillig oder in gelinder Wärme verdunsten. Ebenso werden gewöhnlich die ausgepressten zuckerhaltigen Pflanzensäfte behandelt.

Man erhält auf diese Weise die Zuckerarten in concreter Form, die einen krystallisirt, die anderen syrupförmig.

Es krystallisiren: Mannit, Phycit, Erythromannit, Orcin.

Ferner: Rohrzucker, Traubenzucker, Sorbin, Mycose, Quercit, Inosit, Melitose, Milchzucker, Dulcit, Pinit, Trehalose.

Es krystallisiren nicht: Der Fruchtzucker, der sogenannte Syrupzucker, das Dextrin, Gummi und das Glycerin.

Will man in Flüssigkeiten enthaltene Zuckerarten quantitativ bestimmen, so kann dieses, wenn diese Flüssigkeiten nicht noch andere Körper, die das Kupferoxyd aus alkalischen Flüssigkeiten reduciren, enthalten, durch die Lösung des Kupferoxyds in Natronlauge geschehen. Dieses geschieht dann am besten mittels der von Fehling angegebenen Mischung.

Fehling hat gezeigt, dass die Kupferlösung eine bestimmte Zusammensetzung haben muss, wenn die Resultate genau ausfallen sollen. Nach den Angaben dieses Chemikers bereitet man die zu Zuckerbestimmungen anzuwendende Lösung folgendermaassen:

40 Grm. reiner Kupfervitriol werden in 160 Gr. Wasser gelöst. Andererseits löst man 160 Grm. neutral weins. Kali in wenig Wasser, fügt 700 Grm. Natronlauge von 1,12 spec. Gew. dazu und mischt beide Lösungen. Oder noch besser löst man eine jener Menge weins. Kali's entsprechende Menge Seignettesalz in Wasser und fügt noch Kalilauge dazu.

Bei der Bestimmung von Zuckern erhitzt man die Kupferlösung in einem Kolben, und giesst in die siedende Flüssigkeit nach und nach, so dass die Flüssigkeit nicht aus dem Sieden kommt, die Lösung des Zuckers hinzu. Die Kupferlösung darf dabei nicht entfärbt werden, sie muss

Kupferoxyd im Ueberschusse gelöst behalten. Man füllt den Kolben mit siedendem Wasser ganz voll, verschliesst ihn luftdicht und lässt den ausgeschiedenen Niederschlag von rothem Kupferoxydul in 24 Stunden sich absetzen, zieht die Mutterlauge mittels eines kleinen Hebers ab und wäscht den Niederschlag aus. Dann oxydirt man ihn mittels Salpetersäure, fällt das Kupfer bei Siedehitze alsKupferoxyd, wäscht dieses, sammelt es auf dem Filter und verbrennt dieses. Man glüht bis zum constanten Gewichte.

Titrirt man, so muss man sich üben, die Reduction rasch zu vollenden, weil das gefällte Kupferoxydul sich bei der Berührung von Alkali leicht durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, und die entfärbte Flüssigkeit sich nach einiger Zeit immer wieder bläut, wie wenn das Kupfer noch nicht vollständig reducirt wäre. Ein Atom Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ reducirt (Fehling, Neubauer, Marx) 10 At. Kupferoxyd, woraus man die Zuckermenge berechnet.

Bei Traubenzucker sind die Resultate genau, bei anderen Zuckerarten nicht; sie sind es nicht bei Milchzucker, wie sich aus den verschiedenen Bestimmungen von Rigaud, Staedeler, Krause, Boedecker, Fehling ergiebt. Sie werden genau, wenn man solche Zuckerarten zuvor durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker umwandelt. (Fehling, Marx, *Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. CVI. S. 79. 1858.*)

Die Methode der Gährung ist bei reinen Zuckerlösungen genau, bei unreinen bilden sich häufig neben Alkohol auch Amylalkohol, Butylalkohol, angeblich selbst Bernsteinsäure, und in solchen Fällen kann sie folglich kein genaues Resultat geben.

Wenn nun auch als Methode zur quantitativen Bestimmung unter Umständen eine einzige von diesen dreien den Vorzug verdient, so darf man es doch nicht unterlassen, sie alle drei mit einander zu combiniren, wenn man über einen Zucker arbeitet, der möglicher Weise eine neue Species sein könnte. Durch Anwendung aller drei Methoden wird man darauf geführt, zu erkennen, ob ein Zucker eine einfache Species ist oder ob man es mit einem Gemenge verschiedener Species zu thun hat.

In den Stämmen der Zuckerhirse z. B. findet man vor völliger Reife mittels der optischen Probe eine viel geringere Menge Zucker, als durch die Methode der Gährung und der Bestimmung mittels Kupferoxyd. Gegen die Reife hin giebt auch die optische Probe immer mehr Zucker an, und der Grund hiervon liegt darin, dass bis zur Reife links, und zur Zeit der Reife vorzugsweise rechts drehender Zucker von der Pflanze erzeugt wird, so dass die Drehung nach Rechts, welche dem darin enthaltenen Rohrzucker zukommt, jeder Zeit theilweise durch die entgegengesetzte des anderen Zuckers aufgehoben wird. Indem nun die Gährung einen viel höheren Zuckergehalt angiebt, wird man darauf hingeführt, dass im Safte dieser Pflanzen zwei in ihren physikalischen Eigenschaften verschiedene Zuckerarten vorhanden sind.

4) Behandlung der Zuckerarten behufs der Darstellung von Verbindungen und bestimmten Zersetzungsproducten.

Die Zucker von der Formel $C_{2n}H_{2n+2}O_{2n}$ sowohl, wie die der Formel $C_{2n}H_{2n}O_{2n}$ verbinden sich mit Basen, Säuren und mit Salzen. Bezüglich der ersten Klasse ist es bemerkenswerth, dass das Anfangsglied der Alkoholreihen, der Methylalkohol, ganz dieselben Verbindungen eingeht. Der Methylalkohol giebt nämlich mit Baryt eine Verbindung von der Formel $C_2H_4O_2,BaO$, mit Säuren viele bestimmte Aether, und auch mit einem Salze, nämlich mit Chlorcalcium, eine ziemlich stabile Verbindung.

α) Verbindungen der Zuckerarten mit Basen.

Die meisten Zuckerarten verbinden sich mit Kali, Baryt, Kalk, Bleioxyd und Kupferoxyd.

Behufs der Darstellung der Kaliverbindung löst man die Zuckerart in Alkohol, man nimmt den Alkohol dabei so stark als möglich und löst den Zucker darin bei Siedehitze auf. Nach dem Erkalten fügt man weingeistige Kalilösung dazu, worauf die Kalizuckerverbindung unlöslich niederfällt.

Die Verbindungen der Zuckerarten mit den alkalischen Erden entstehen beim Digeriren der wässrigen Zuckerlösung mit den Hydraten der alkalischen Erden. Man hat dabei die Kohlensäure der Luft abzuhalten. Aus diesen Lösungen erhält man die Verbindung in concreter Form, bei den einen dadurch, dass man die filtrirten Lösungen zum Sieden erhitzt, wobei einige solcher Verbindungen sich in fester Form ausscheiden, oder dass man die filtrirten Lösungen mit Alkohol mischt, wodurch sie gefällt werden.

Einige Barytverbindungen erhält man dadurch in fester Gestalt, dass man einerseits Barythydrat in wässrigem Holzgeiste, andererseits die Zuckerart in demselben Lösungsmittel auflöst, und diese beiden Flüssigkeiten mischt.

Die Bleiverbindungen der Zuckerarten erhält man nicht durch Hinzufügen von essigsaurem Bleioxyd zur Lösung der Zuckerart. Auch entstehen sie nicht beim Hinzufügen von Bleiessig zur Lösung derselben in der Kälte. Mehrere Zuckerarten geben beim Kochen ihrer mit Bleiessig versetzten Verbindungen gallertartige Massen oder Niederschläge, so dass man das Bleisalz auf diesem Wege in concreter Form gewinnen kann. So verhält es sich z. B. mit dem Inosit (Cloetta, Vohl).

Die meisten Zuckerarten aber verbinden sich mit Bleioxyd, wenn man die Lösungen derselben mit einer durch Ammoniak alkalisch gemachten Bleizuckerlösung versetzt. Das Ammoniak dient dazu, alle Essigsäure bei der Reaction zu binden und somit Bleioxyd statt eines Bleisalzes mit dem Zucker zur Reaction zu bringen. Die Zuckerbleioxydverbindung fällt dabei als amorpher Niederschlag, den man bei der wei-

teren Behandlung vor dem Luftzutritte zu schützen hat, da diese Verbindungen schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden.

Die Verbindungen der Zuckerarten mit Basen sind im Ganzen wenig erbaulich und zu einer zuverlässigen Atomgewichtsbestimmung nicht geeignet, indessen können sie immerhin zur Entdeckung von Unterschieden zwischen zwei ähnlichen Zuckerarten führen. Ferner können sie die Mittel bieten, eine Zuckerart in reiner Form zu gewinnen. Die Bleisalze lassen sich durch Schwefelwasserstoff, die Barytsalze durch Schwefelsäure so zerlegen, dass die Base wieder entfernt wird.

β) Verbindungen der Zuckerarten mit Salzen.

Bis jetzt kennt man nur wenige bestimmte Verbindungen einer Zuckerart mit einem Salze, so z. B. eine Verbindung des Traubenzuckers mit Kochsalz und eine andere von Rohrzucker mit Kochsalz. Die erstere wurde von Calloud bei der Untersuchung eines diabetischen Harns zuerst beobachtet.

γ) Verbindungen der Zuckerarten mit Säuren.

Es ist schon oben bei den Salzen erwähnt, dass die Zuckerarten ähnlich wie die flüchtigen Alkohole mit starken zweibasischen und dreibasischen Säuren saure Aether bilden. Die Darstellung solcher Aether der Schwefelsäure ist oben (S. 220) beschrieben worden. Mit Schwefelsäure scheinen die Zuckerarten am leichtesten Verbindungen einzugehen. Es sind ferner bereits (S. 222) einige Aether der Zuckerarten mit organischen Säuren, die Berthelot darstellte, beschrieben. Hierzu noch folgender Nachtrag.

Einen Ameisensäuremannit $C_{12}H_{14}O_{12} + C_2H_2O_4$ hatte ich schon 1849 erhalten, eine sehr lose Verbindung, die in der Retorte zurückbleibt, wenn man Mannit mit Oxalsäure erhitzt. Die Oxalsäure wird in Berührung mit Mannit ganz leicht zersetzt und in Kohlensäure und Ameisensäure verwandelt, die abdestilliren. (Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie bei der Destillation mit Glycerin, wie Berthelot später fand.) Den Rückstand in der Retorte wäscht man mit Aether, der die letzten Antheile freier Ameisensäure auszieht.

Mehr stabile Verbindungen, die man den Aethern mit grösserer Sicherheit beizählen kann, als vorige Verbindung, hat kürzlich Berthelot dargestellt. Er wandte dazu dasselbe Verfahren, wie zur künstlichen Darstellung der Glyceride (s. oben S. 212) an, und erhielt die Verbindungen des Mannits mit einer Anzahl organischer Säuren. Die Verbindung des Mannits mit Essigsäure entstand beim Erhitzen des Mannits mit Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 200 bis 220°. Nach vollendeter Einwirkung fügte man eine Lösung von kohlensaurem Natron dazu bis zur Sättigung, dann ein Stück Aetzkali und schüttelte mit Aether, worin sich die Verbindung des Mannits mit Essigsäure löst. Die Aetherlösung wird nun durch Thierkohle gereinigt und in der Leere eingetrocknet.

Ebenso entsteht eine Verbindung des Mannits mit Buttersäure, wenn man den Mannit mit Buttersäure behandelt und die entstandene Verbindung auf demselben Wege isolirt. Erhitzt man diese nochmals mit überschüssiger Buttersäure auf 200 bis 250°, so erhält man eine zweite Verbindung des Mannits mit Buttersäure.

Die Verbindungen des Mannits mit Palmitinsäure und Stearinsäure erhielt Berthelot durch 15—20stündiges Erhitzen des Mannits mit dieser Säure auf 120°. Nach dem Erkalten nimmt man die Fettschicht aus dem Rohre, macht sie bei 100° flüssig, fügt etwas Aether und überschüssiges Kalkhydrat dazu, erhitzt 15 Minuten auf 100°, zieht die Masse darauf mit siedendem Aether aus und lässt den Aether verdunsten, worauf die Verbindungen jener Säuren mit Mannit zurückbleiben. Diese Verbindungen sind neutrale, dem Palmitin und Stearin ähnliche feste Massen, unlöslich in Wasser. Auf ähnlichem Wege erhielt Berthelot auch eine Verbindung des Mannits mit Oelsäure. Erhitzt man die so entstandene erste Stearinsäureverbindung nochmals mit einem grossen Ueberschusse von Stearinsäure auf 200—250°, so erhält man die unten als Stearinsäuremannit Nro. 2 aufgeführte Verbindung.

Die Benzoesäureverbindung des Mannits bildet sich, wenn man den Mannit 10 Stunden lang mit Benzoesäure auf 200° erhitzt. Zur Reinigung verfährt man wie bei der Verbindung mit Essigsäure. Die so erhaltene Verbindung nochmals mit Benzoesäure in grossem Ueberschusse erhitzt, liefert eine zweite Benzoesäureverbindung.

Mit der Weinsäure verbindet sich der Mannit, wenn man denselben 5 Stunden lang auf 100 bis 200° erhitzt. Die Verbindung ist eine zähe sehr saure Masse. Man rührt sie mit dem drei- bis vierfachen Volum kalten Wassers unter allmäligem Zusatze von kohlensaurem Kalk auf, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, filtrirt und fällt die Verbindung des auf diesem Wege erzeugten Aethers mit Kalk durch Zusatz von Weingeist. Das so erhaltene Salz ist mannitweinsaurer Kalk. Mit Salzsäure verbindet sich der Mannit gleichfalls, wenn man ihn in zugeschmolzenen Röhren mit dem 10- bis 15fachen Gewichte einer vollkommen gesättigten wässrigen Salzsäure auf 100° etwa 50 bis 60 Stunden lang erhitzt. Man neutralisirt nun den Inhalt der Röhre mit kohlensaurem Kali und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether. Diese Aetherlösung enthält die Verbindung des Mannits mit Salzsäure, die nach dem Abdunsten des Aethers als ein farbloser Syrup zurückbleibt, der in der Leere fest wird und einige Krystalle absetzt. Die Zusammensetzung dieser Körper ist folgende:

Essigsäuremannit	$C_{20}H_{16}O_{14} = C_{12}H_{14}O_{12} + 2\,C_4H_4O_4 - 6\,HO.$
Buttersäuremannit 1)	$C_{28}H_{24}O_{14} = C_{12}H_{14}O_{12} + 2\,C_8H_8O_4 - 6\,HO.$
Buttersäuremannit 2)	$C_{44}H_{36}O_{18} = C_{12}H_{14}O_{12} + 4\,C_8H_8O_4 - 10\,HO.$
Palmitinsäuremannit	$C_{76}H_{72}O_{14} = C_{12}H_{14}O_{12} + 2\,C_{32}H_{32}O_4 - 6\,HO.$
Stearinsäuremannit 1)	$C_{156}H_{152}O_{22} = C_{12}H_{14}O_{12} + 4\,C_{36}H_{36}O_4 - 6\,HO.$
Stearinsäuremannit 2)	$C_{228}H_{216}O_{22} = C_{12}H_{14}O_{12} + 6\,C_{36}H_{36}O_4 - 14\,HO.$
Benzoesäuremannit 1)	$C_{40}H_{20}O_{14} = C_{12}H_{14}O_{12} + 2\,C_{14}H_6O_4 - 6\,HO.$
Benzoesäuremannit 2)	$C_{96}H_{36}O_{22} = C_{12}H_{14}O_{12} + 6\,C_{14}H_6O_4 - 14\,HO.$

Weinsäuremannit (Kalksalz) $= C_{60}H_{30}Ca_6O_{70} + 12 HO$.
Weinsäuremannit (Magnesiasalz) $= C_{60}H_{30}Mg_6O_{70} + 8 MgO + 60 HO$.
Salzsäuremannit $C_{12}H_{10}Cl_2O_6 = C_{12}H_{14}O_{12} + 2 HCl - 6 HO$.
(Berthelot, *Annal. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XLVII. p. 797.*)

δ) Umwandlung der Zuckerarten durch Wasserentziehung.

Wasserentziehung, sei es durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen der Zuckerarten für sich oder mit Barythydrat, oder durch lange unterhaltene Berührung des Zuckers mit starken Basen, so z. B. durch längeres Aufbewahren der Zuckerkalklösungen führt die Zuckerarten in Körper über, die sich durch ein Minus von Wasser in ihrer Zusammensetzung von der des Zuckers, aus dem sie entstanden, unterscheiden und die Eigenschaften von Säuren haben.

So liefert die Lösung von Baryttraubenzucker, wenn sie längere Zeit sich selbst überlassen stehen bleibt, die durch Bleiessig fällbare Glucinsäure $C_{24}H_{18}O_{18}$ (Peligot 1838). Man erhält dieselbe Säure durch Erhitzen von Barythydrat mit Traubenzucker.

Das Sorbin geht beim Erhitzen auf 150—180° in die Sorbinsäure $C_{32}H_{18}O_{15}$ über (Pelouze 1852).

Durch Austreten der Elemente des Wassers aus dem Mannit entstehen, wie Berthelot fand, zwei Körper:

Mannitan $C_{12}H_{12}O_{10} = C_{12}H_{14}O_{12} - 2 HO$.
Mannid $C_{12}H_{10}O_8 = C_{12}H_{14}O_{12} - 4 HO$.

Berthelot erhielt diese Producte bei der Zersetzung der Verbindungen des Mannits mit Säuren mittels Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien.

Das Mannitan entstand, als er Stearinsäuremannit mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 240° erhitzte. Das Mannitan ist in der wässrigen Lösung enthalten, und bleibt nach dem Eindunsten derselben zurück. Diesen Rückstand nimmt man in absolutem Alkohol auf und dunstet die Lösung ein. Man erhält das Mannitan auch bei der Zersetzung des Essigsäuremannits durch Barytwasser bei Siedehitze. Man neutralisirt mit Schwefelsäure, dunstet die Flüssigkeit ein, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, filtrirt vom essigsauren Baryt ab, wiederholt das Kochen mit absolutem Alkohol und Eindunsten, bis das Product rein ist. Das Mannitan kann aus noch anderen zusammengesetzten Mannitäthern durch Säuren erhalten werden.

Das Mannid erhielt Berthelot, als er Mannit und Buttersäure auf 200—250° erhitzt hatte. Beim Abgiessen der buttersäurehaltigen Flüssigkeit fanden sich am Boden der Röhren Mannitkrystalle und eine Flüssigkeit. Diese wurde eingedunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, diese Lösung zur Trockne eingedunstet, der Rückstand in Aether gelöst und der Aether wieder durch Abdunsten entfernt. Hiernach blieb das Mannid zurück. (Berthelot, *Annal. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XLVII. p. 297.*)

Alle diese Körper, deren Formeln sich als Zucker — Wasser darstellen

lassen, sind vielleicht als die einfachen Aether der Zuckerarten zu betrachten. Ebenso nämlich, wie man den Aether $C_8H_{10}O_2$ (das Aethyloxyd) als Weingeist $2(C_4H_6O_2) - 2HO$ ansehen kann.

ε) Umwandlung der Zuckerarten durch Oxydation.

Durch Oxydation, scheint es nach einigen der vorliegenden Arbeiten, wird man noch wesentliche Beiträge zur Erkenntniss der Verschiedenheiten der Zuckerarten liefern können, nur wird man bei jedem Versuche der Art die günstigen Bedingungen durch besonderes Studium erst selbst noch weiter ausfindig machen müssen. Man oxydirt

durch Salpetersäure, indem man conc. Salpetersäure oder verdünntere Salpetersäure dergestalt auf die Zuckerart einwirken lässt, dass nicht Nitrozucker, sondern Oxydationsproducte derselben entstehen.

Debus zuerst (*Philosoph. Mag. IV. Ser. Vol. 15. p. 15*) und Socoloff (unabhängig davon *Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI. S. 95*) erhielten dadurch, dass sie solche Bedingungen zur Oxydation des Glycerins auffanden, beide übereinstimmend die Glycerinsäure.

$$\underset{\text{Glycerin.}}{C_6H_8O_6} + O_4 = \underset{\text{Glycerinsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5O_6\\H\end{matrix}\right\}O_2} + 2HO.$$

Debus überschichtete die Lösung von Glycerin in Wasser mit conc. Salpetersäure und liess die Mischung mehrere Tage stehen, die Säure mischt sich nach und nach, wodurch die zu heftige zerstörende Wirkung der Salpetersäure vermieden wird; Socoloff mischte die Lösung des Glycerins mit der Salpetersäure, erhitzte bis zum Auftreten rother Dämpfe und liess dann die Reaction ohne weitere Beihilfe von Wärme vor sich gehen. Beide Chemiker neutralisirten die saure Flüssigkeit mit Kalk, entfernten den Ueberschuss nebst oxalsaurem Kalk und einem oder dem anderen Nebenproducte, concentrirten dies Filtrat und liessen den glycerinsauren Kalk krystallisiren oder fällten ihn mit Alkohol.

Der Milchzucker und Inosit lieferte bei zweckmässiger Behandlung mit Salpetersäure die Schleimsäure $C_{12}H_8O_{14} + 2HO$.

Der Rohrzucker und Traubenzucker liefert die Zuckersäure $C_{12}H_8O_{14} + 2HO$. Bei stärkerer Einwirkung der Salpetersäure können alle Zuckerarten Oxalsäure geben.

Bei der Oxydation durch die Trommer'sche Probeflüssigkeit scheinen manche Zuckerarten gleichfalls bestimmte Producte zu liefern. Boedecker und Struckmann (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C. S. 264*) untersuchten die Flüssigkeit, die nach der Reduction des Milchzuckers durch die Kupferoxydkalilösung erübrigt wird. Sie fanden, dass, wenn man den Milchzucker mit mehr Kupferoxyd, als er zu reduciren vermag, erhitzt, eine Säure $C_{14}H_3O_7 + 2HO$ entsteht, die Gallactinsäure dieser Chemiker. Ist die Menge Kupferoxyd geringer, so entsteht neben voriger Säure noch eine zweite, die Pectolactinsäure $C_{16}H_8O_{12}$.

Mit den stärker oxydirend wirkenden Körpern, wie Braunstein und Schwefelsäure, mit Chromsäure, mit Silberoxyd u. dergl. hat man bisher nur Producte tiefer eingreifender Zersetzungen, wie Kohlensäure, Ameisensäure, Aldehyd, Essigsäure u. dergl. erhalten.

ζ) Umwandlung der Zuckerarten durch Nitriren.

Nitrirt man die Zuckerarten nach der Schönbein'schen Methode (s. unter Nitriren), so gehen sie in Nitroverbindungen über, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in Alkohol und Aether oder Aetheralkohol auszeichnen, der Nitromannit wurde bald nach der 1846 von Schönbein gemachten Entdeckung der Schiessbaumwolle, nämlich 1847, von Flores Domonte und Menard dargestellt und noch später 1849 von Strecker analysirt. Er ist vielleicht $C_{12}H_8(NO_4)_6O_{12}$. Vohl hat den Nitroinosit dargestellt, und vom Glycerin hat man gleichfalls ein Nitroglycerin abgeleitet.

η) Umwandlung der Zuckerarten durch Gährung.

Versetzt man die Lösungen der Zuckerarten mit Bierhefe, so gehen mehrere derselben in Gährung über. Traubenzucker und Fruchtzucker sind die eigentlich gährungsfähigen Species und die übrigen, welche überhaupt gähren, scheinen grösstentheils, bevor sie in Gährung übergehen, in jene Species verwandelt zu werden. Die Gährung bedingt eine Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure nach der Proportion

$$C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,C_4H_6O_2 + 2\,C_2O_4.$$

Man kann daher durch die Bestimmung der Kohlensäure bei dem Gähren einer Flüssigkeit die darin enthaltene Menge Zucker bestimmen, was indessen nur dann richtig ist, wenn der Zucker frei von anderen Substanzen ist.

Gährungsfähig, direct, oder indem sie durch Einwirkung des Ferments erst in Traubenzucker übergehen, sind:

Rohrzucker, Fruchtzucker, Traubenzucker, Milchzucker und Melitose.

Die Mélézitose gährt schwierig und unvollständig, ebenso Trehalose. Die Melitose liefert die Hälfte der Kohlensäure, die sie liefern müsste, wenn sie ganz in Alkohol und Kohlensäure aufginge, und hinterlässt in der Lösung die Hälfte ihres Gewichtes Eucalyn.

Nicht gährungsfähige Zuckerarten sind:

Quercit,	Glycerin,
Sorbin,	Mannit,
Pinit,	Phycit,
Eucalyn,	Dulcit.
Inosit,	
Mycose,	

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt manche Zuckerarten, ebenso wie die Stärke in gährungsfähigen Zucker, in Trauben-

oder Fruchtzucker, so Mycose, Mélézitose, Trehalose, Rohrzucker. Nach Pasteur können sich bei der Zuckergährung geringe Mengen von Milchsäure, Bernsteinsäure und Glycerin bilden. Pasteur giebt (*Compt. rend. T. XLV. p. 913*) an, die Bildung der Milchsäure bei der Gährung des Zuckers beruhe auf der Gegenwart eines besonderen Fermentes. Er unterscheidet also das Ferment, das die Milchsäuregährung bedingt, von dem weingeisterzeugenden Fermente, und schreibt das Auftreten des Weingeistes auf der einen und das der Milchsäure auf der anderen Seite, somit der Bildung zweier verschiedener Fermente zu. Bei Einwirkung des Milchsäurefermentes sollen sich nach Pasteur stets Buttersäure, Alkohol, Mannit und noch eine zähe andere Substanz bilden. Der Mannit tritt auf, sobald man die Flüssigkeit während der Gährung sauer werden lässt. Ist Kreide hinzugesetzt und genug vorhanden, so entsteht kein Mannit, weil der Mannit bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk sofort in Kohlensäure, Wasserstoff, Alkohol, Milchsäure und Buttersäure zerfällt. Die Buttersäure entsteht bei der Milchsäuregährung dadurch, dass das Milchsäureferment, nachdem es auf den Zucker eingewirkt hat, weiterhin den milchsauren Kalk in Angriff nimmt, wobei dieser in kohlensauren und buttersauren Kalk zerfällt.

Ganz anders verläuft die Gährung, wenn man statt der Hefe faulende thierische Stoffe, in Fäulniss begriffenes Casein, als Fermente auf sie einwirken lässt. Boutron und Fremy (*Annal. de Chim. et de Phys. 3. Sér. 1841. p. 257. Centralbl. 1841. S. 801*) zeigten, dass die Milchsäure der Milch aus dem Milchzucker entstehe. Sie versetzten die Milch mit grösseren Mengen Milchzucker und fanden, dass diese hinzugesetzten Mengen in Milchsäure übergingen, wenn die entstandene Säure durch zweifach kohlensaures Natron neutralisirt wurde.

Pelouze und Gélis zeigten 1844 (*Annal. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. X. p. 434. Centralbl. 1844. S. 513*), dass diese Gährung weiter fort geht, dass nach der Bildung von Milchsäure unter den Gasen Wasserstoff auftritt und Buttersäure erscheint. Die erforderliche Neutralisation der entstehenden Säure bewerkstelligten diese Chemiker dadurch, dass sie den an und für sich in der Flüssigkeit fast unlöslichen kohlensauren Kalk dazu anwandten.

Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Dextrin in Wasser gelöst, worin man etwa die Hälfte vom Gewichte des Zuckers Kreide vertheilt hat, werden, mit etwas Käse oder Kleber versetzt, bei 10—40° monatelang stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hat man eine Lösung von buttersaurem Kalk. Der Inosit liefert nach Scherer gleichfalls Milchsäure und Buttersäure.

Nach Berthelot bildet sich, wenn man Mannit mit kohlensaurem Kalk und weissem Käse (auch mit anderen stickstoffhaltigen Körpern, namentlich thierischen Geweben) einige Wochen bei 40° zusammen stehen lässt, unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff eine grosse Menge Alkohol. Daneben bildet sich Milchsäure. Ebenso verhält sich Glycerin. Der Dulcit gab bei gleicher Behandlung auch eine

grosse Menge gewöhnlichen Alkohol, das Sorbin nur bisweilen, und bei der Gährung dieses letzteren Zuckers erschien stets Milchsäure.

Bei gleicher Behandlung gaben ferner der Stärkezucker, Milchzucker, das Gummi, das Stärkmehl und die Bierhefe stets eine gewisse Menge Alkohol.

Bei dieser Alkoholbildung gingen Sorbin, Milchzucker, Gummi, Stärkmehl, Mannit, Dulcit und Glycerin vor dem Auftreten des Alkohols nicht erst in Traubenzucker oder eine diesem analoge Zuckerart über, wenn kohlensaurer Kalk bei der Gährung gegenwärtig war.

Setzt man keine Base, keinen kohlensauren Kalk hinzu, so bleiben Mannit, Dulcit und Glycerin bei Berührung in Zersetzung begriffener thierischer Materien im Wesentlichen unverändert, die Fäulniss gewisser thierischer Gewebe dagegen, namentlich die von Pankreas und Testikeln erleidet bei Gegenwart von Glycerin und Mannit eine Aenderung, und man findet in solcher Flüssigkeit nach Verlauf einiger Wochen eine dem Traubenzucker analoge Zuckerart in dieser Lösung, die das Kupferoxyd aus der alkalischen Kupferoxydlösung reducirt. (Berthelot, *Comptes rend. T. XLIII. p. 238.*)

ϑ) Zersetzungen der Zuckerarten in höherer Temperatur.

Die eigentlichen Zucker verändern sich, wenn man sie nach und nach stärker erhitzt. Zuerst schmelzen sie, bräunen sich und verbreiten nun einen eigenthümlichen für die Zuckerarten charakteristischen Geruch (Caramelgeruch). Die braunen Rückstände krystallisiren nicht, sie sind Gemenge verschiedener Körper. Alle die hierdurch entstandenen Producte scheinen Zucker — Wasser zu sein. A. Gelis hat aus dem Caramel einige Körper dargestellt, die er für verschiedene bestimmte Verbindungen hält, so das

Caramelan $C_{12}H_8O_8,HO$
Caramelen $C_{36}H_{24}O_{24},HO$ und das
Caramelin $C_{96}H_{50}O_{50} + 2HO$
(*Compt. rend. T. XLV. p. 590 u. 988.*)

Die Producte der trocknen Destillation des Zuckers hat Völckel untersucht.

Der Zucker wurde trocken destillirt, bis in der Retorte Kohle zurückblieb, die 32—34 Proc. vom Gewichte des Zuckers betrug. Das saure wässrige Destillat machte dabei 50—54 Proc. aus und 12 bis 18 Proc. bestehen demnach in gasförmigen Producten.

Bei der fractionirten Rectification der sauren Flüssigkeit gehen zuerst Fractionen über, die unter 100° sieden.

Dann folgt mit Wasser ein saures gelbes Oel, das schwerer ist, als Wasser.

In der Retorte bleibt endlich der Theer des Zuckers.

In den ersten Fractionen findet sich kein Holzgeist. In den zweiten vom gelben Oele findet man geringe Mengen von Bittermandelöl und Furfurole von verschiedener Zusammensetzung, die bei 162° bis 170 und 180° sieden. Ausserdem Essigsäure.

Der Zuckertheer wird rectificirt, dabei hinterbleibt eine rothbraune Substanz, welche in Zersetzungsproducten vom Assamar und den Furfurolen besteht.

Dem rectificirten Zuckertheere entzog Völckel die neutralen Körper durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Natron und Ausziehen der bis zum Syrup eingetrockneten Masse mit Alkohol, der die Natronsalze zurücklässt. Man fällt eine geringe Menge dieser Natronsalze, die in Lösung mit übergehen, durch Zusatz von Aether, und findet in dieser Lösung Assamar $C_{20}H_{11}O_{11}$.

ι) Umwandlung der Zuckerarten durch Zinnchlorid.

Maumené beobachtete 1850, dass Traubenzucker und Rohrzucker bei der Behandlung ihrer Lösungen mit Zinnchlorid in Körper verwandelt werden, welche die Zusammensetzung Zucker — Wasser haben. Der Traubenzucker geht, wenn man seine Lösung mit Zinnchlorid eintrocknet, in eine Verbindung von Zinnoxyd mit einem braunen humusähnlichen Körper über, der die Zusammensetzung $C_{12}H_4O_4$ hat. (*Compt. rend. T. XXX. p. 314. 447 u. T. XXXIX. p. 422.*)

IV. ABSCHNITT. OXYDE, AETHER VOM TYPUS $\left.\begin{matrix}\alpha H_n\\ \beta H_n\end{matrix}\right\}O_{2n}$.

Hierher gehören die sogenannten wasserfreien Oxyde der Metalle und positiven Radicale, Körper, welche den Gegensatz bilden zu den Anhydriden. Während diese aus dem vorstehenden allgemeinen Symbole durch Vertretung der α und βH durch negative Elemente und Radicale hervorgehen, erhält man die speciellen Formeln der Oxyde oder Aether, wenn in demselben allgemeinen Symbole die α und βH beide durch positive einfache oder zusammengesetzte Radicale ersetzt werden. Es mag hierbei zur Unterscheidung dieser Aether von den zusammengesetzten Aethern des zweiten Abschnitts noch hervorgehoben werden, dass alle im zweiten Abschnitte vorkommenden Aether Salze sind.

Die Benennung: Aether für Oxyde, und zusammengesetzte Aether für Salze ist mangelhaft, da der ganze Unterschied in dem Zusatze „zusammengesetzt“ liegt, der andeuten soll, dass der Aether der letzteren Ordnung ein negatives und positives Radical zu gleicher Zeit enthält. Diese Mängel der chemischen Nomenclatur liegen tief in der Entwickelung der Chemie, in ihrer Geschichte, begründet und können bei vollster Einsicht in die daraus erwachsenden Uebelstände nicht beseitigt werden. Mit einer neuen zweckmässig scheinenden Benennung ist nämlich nicht immer geholfen, weil bald durch neue Entdeckungen diese wiederum unzweckmässig wird und dann nur weitere Nachtheile durch Vermehrung der Synonyme hervortreten. Wir müssen uns vor der Hand mit der Benennung Aether für die Körper, die in diesem Abschnitte behandelt werden, begnügen.

1) Einatomige vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ abzuleitende Aether.

Die Oxyde oder Aether einfacher Metalle werden, mögen sie dem einatomigen, zweiatomigen, oder dreiatomigen Typus angehören, mit der einzigen Ausnahme der Oxyde der Kaliumgruppe, alle durch Entwässern der Oxydhydrate, sei es durch blosses Trocknen oder durch Glühen, erhalten. Die Oxyde vom Kalium und Natrium dagegen werden dadurch gewonnen, dass man die Hydrate bei Luftabschluss mit der äquivalenten Menge Kalium oder Natrium erhitzt, wobei sich unter Entwicklung von Wasserstoff die Oxyde KKO_2 und $NaNaO_2$ bilden. Im Folgenden braucht also nur noch von der Darstellung der Aether zusammengesetzter Radicale die Rede zu sein.

Der von allen Aethern zusammengesetzter Radicale zuerst dargestellte ist der Aethyläther, Weingeistäther, sogenannte Schwefeläther (so genannt, weil bei seiner Darstellung Schwefelsäure gebraucht wird). Das Aethyloxyd v. Liebig, Berzelius.

1) Aetherbildung durch Behandeln der Alkohole mit conc. Schwefelsäure. Der Holzgeistäther $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$, das niedrigste Glied der Aether der Methylreihe, wurde durch Erhitzen von Holzgeist mit conc. Schwefelsäure in der Retorte, nach Analogie der Darstellung des folgenden, (1835 von Dumas und Peligot) dargestellt.

Der Aethyläther $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ war, wie oben schon angegeben, der erste Aether, der überhaupt dargestellt wurde. Man bereitet ihn fabrikmässig. Man destillirt das Gemisch von 1 Th. Weingeist (von ungefähr 0,83 spec. Gew.) mit 1 bis 1,8 Th. conc. Schwefelsäure und lässt durch den Tubulus der Retorte ununterbrochen frischen Weingeist nachfliessen, wobei man darauf achtet, dass das Volum der Flüssigkeit in der Retorte weder merklich zu, noch abnehme.

Der übergehende Aether ist stets mit Alkohol, schwefliger Säure, Wasser und bisweilen auch mit Essigsäure verunreinigt. Man schüttelt den rohen Aether mit Pottaschelösung oder Kalkmilch. Der Alkohol löst sich dabei gleichfalls im Wasser. Endlich entwässert man den von der wässrigen Flüssigkeit abgehobenen Aether mittels Chlorcalcium und rectificirt ihn.

Ebenso erhält man Amyläther und andere Aether.

Der Aethyläther wurde 1540 von Val. Cordus (als Oleum Vitrioli dulce) bei der Destillation von Weingeist mit Schwefelsäure zuerst erhalten. V. Rose zeigte, dass er keinen Schwefel enthält. Fourcroy sprach zuerst die Vermuthung aus, der Aether sei Alkohol, dem Wasserstoff und Sauerstoff entzogen worden, Saussure, Dumas und Boullay wiesen dieses durch Analyse nach. Gerhardt drang zuerst darauf, die Formel C_4H_5O zu verdoppeln.

Die conc. Schwefelsäure hat ganz allgemein auf Verbindung zu-

sammengesetzter Radicale die Wirkung, Wasserstoff und Sauerstoff zu bestimmen, sich mit einander zu Wasser zu verbinden. Statt aller weiteren Erklärungen, wie die Aetherbildung durch die Schwefelsäure bedingt wird, begnügen wir uns damit, durch die unten folgenden Schemata das Endresultat der Einwirkung der Schwefelsäure, als wasserentziehender Substanz, auszudrücken. Denkt man sich ihre Wirkung gegen 2 Molecule eines Alkohols gerichtet, und deren Wasserstoff und Sauerstoff dadurch zum Theil disponirt, Wasser zu bilden, so hat man:

Holzgeist. Holzgeist. Methyläther. Wasser.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}\alpha H\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}\alpha H\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$$

Weingeist. Weingeist. Aethyläther. Wasser.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}\alpha H\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}\alpha H\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$$

2) Darstellung gemischter metallhaltiger Aether, d. h. solcher Aether, welche ein Metall und ein zusammengesetztes positives Radical enthalten. Diese Aether nennt man gewöhnlich Alkoholate. Nur einige Metalle bilden dergleichen Verbindungen leicht; es sind diese das Kalium und Natrium. Die gemischten Aether dieser Metalle entstehen ohne Weiteres unter Wasserstoffentwicklung, wenn man Kalium oder Natrium mit wasserfreien Alkoholen in Berührung bringt, so z. B.

Kaliumalkoholat. Natriumalkoholat

$$\left.\begin{matrix}K\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}Na\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$$

und andere. Die dualistische Theorie betrachtet diese Körper als Aetherkali $KO + C_4H_5O$, und Aethernatron $NaO + C_4H_5O$, und ähnlich andere.

3) Darstellung einfacher und gemischter Aether durch Behandeln eines Kalium- oder Natriumalkoholats mit dem Iodide, Bromide oder Chloride eines Alkoholradicals. (Methode von Williamson 1850). Dieses Verfahren ist eins der vorzüglichsten, es liefert die Aether sicher, die Reaction dabei ist rein. Eben diese Methode hat zur Entdeckung der gemischten Aether, die zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten, geführt. Zuerst ist bezüglich der Aetherbildung vom Standpunkte der Substitutionstheorie zu beachten, dass Williamson bei der Behandlung von Iodäthyl mit Natriumalkoholat nach folgender Gleichung

Natriumalkoholat. Iodäthyl. Aethyläther.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\ Na\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}I\\ C_4H_5\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}I\\ Na\end{matrix}\right\}$$

in der That Aethyläther und nicht etwa einen damit isomeren Körper erhielt. Diese Reaction ist also eine wahre Wechselzersetzung, eine doppelte Substitution des einen Alkoholradicals durch Natrium, wie des Natriummetalls durch das andere Atom Aethyl. Es ist diese Reaction somit auch eine wesentliche Stütze für die von Gerhardt schon vor langer

Zeit ausgesprochene Ansicht, dass die Formel des Aethyläthers nicht C_4H_5O, sondern $= 2. C_4H_5O$ sein müsse, was Gerhardt aus der Dampfdichte des Aethers schloss, da nur die letztere Formel dem allgemeinen Gesetze der Dampfdichten in ihren Beziehungen zur chemischen Formel Genüge leistet (s. das 11. Capitel).

Williamson erhielt nun ferner, indem er auf das Alkoholat eines gewissen Alkohols das Iodid des Radicals eines anderen Alkoholradicals einwirken liess, die Aether, welche zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten. So

$$\text{den } \left.\begin{matrix}\text{Methyl-}\\ \text{Aethyl-}\end{matrix}\right\}\text{Aether } \left.\begin{matrix}C_2H_3\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2, \quad \text{den } \left.\begin{matrix}\text{Aethyl-}\\ \text{Amyl-}\end{matrix}\right\}\text{Aether } \left.\begin{matrix}C_4H_5\\ C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2,$$

den ersteren, indem er auf Natriumäthylalkoholat Iodmethyl, den letzteren, indem er auf Natriumäthylalkoholat Iodamyl einwirken liess. (Williamson, *Phil. Mag. Vol. 37. p. 350. Centralbl. 1851. S. 129.*) Später sind nach diesem Verfahren noch mehrere andere Verbindungen derselben und anderer ähnlicher Art dargestellt worden. (Vergl. oben S. 217: Darstellung zusammengesetzter Aether g) und unten: zwei- und dreiatomige Aether.)

4) Darstellung von Aethern durch Behandeln der Chlor-, Iod- oder Bromverbindungen der Alkoholradicale mit der Lösung von Kali in Alkoholen. Bei der Behandlung des Chloramyls mit Kali in weingeistiger Lösung erhielt Balard (*Annal. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XII. p. 299*) eine Aetherart, die er für Amyloxyd hielt.

Williamson sprach 1850 zuerst die Vermuthung aus, dass hierbei ein gemischter Aether,

$$\text{der } \begin{matrix}\text{Amyläthyl-}\\ \text{Aether}\end{matrix} \left.\begin{Bmatrix}C_{10}H_{11}\\ C_4H_5\end{Bmatrix}\right. O_2,$$

entstehen möchte. Guthrie (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV. S. 37*) fand diese letztere Ansicht bestätigt.

Guthrie erhielt (1858) denselben Aether, bei seinen eigenen Versuchen, indem er in eine mit aufwärts gerichtetem Kühlrohre versehene Retorte Amylalkohol brachte, zu diesem 2 Aeq. fein gepulvertes Aetzkali hinzusetzte, eine halbe Stunde lang kochte und zu der beim Erkalten erstarrenden Masse ein Aeq. Iodäthyl hinzufügte. Die Einwirkung fand dann sogleich unter Erwärmen statt, man giesst die Flüssigkeit vom Aetzkali ab und rectificirt dieselbe. Durch fractionirtes Destilliren erhielt er den bei 111 bis 113° siedenden Aether rein.

Berthelot erhielt (1854), als er Bromäthyl 8—10 Stunden in verschlossenen Gefässen auf 100° mit Kali und Weingeist erhitzte, den gemeinen Aether. Er wies nach, dass hierbei mehr Aether als dem angewandten Quantum Bromäthyl C_4H_5Br entspricht, erhalten wird, dass also der dabei gegenwärtige Alkohol mit Antheil an der Aetherbildung hat, so dass die Bildung des Aethers auf diesem Wege für die Ansicht spricht, dass in der Formel

$$\text{des Alkohols } \left.\begin{matrix}C_4H_5\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$$

βH durch C_4H_5 ersetzt wird, wenn Aether erzeugt wird. (*Journ. d. Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XXVI. p. 25.*) Auch in wässriger Lösung bewirkt das Kali die Zersetzung, jedoch äusserst langsam, wenn Kalilösung mit Bromäthyl monatelang in Berührung bleibt.

5) Aetherbildung durch Einwirkung der Iod- oder Bromverbindungen der Alkoholradicale auf Silberoxyd. Iodäthyl und Silberoxyd geben

$$2.\left.\begin{matrix}C_4H_5\\I\end{matrix}\right\} + 2\,AgO = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + 2.\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}$$ (WURTZ, *Annal. d. Chim. et de Phys. (3.) XLVI. p. 222. Centralbl. 1856. S. 335.*)

Gleiche Aequivalente Iodäthyl und Iodmethyl mit Silberoxyd zusammengebracht, liefern

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}\text{Methyl-}\\\text{Aethyl-}\end{matrix}\right\}\text{Aether } \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + 2.\left.\begin{matrix}Ag\\I\end{matrix}\right\}$$

Diese Methode fand WURTZ für Darstellung der höheren Aether weniger geeignet. Der Amyläther liess sich noch ebenso darstellen, aber dabei erschienen schon Amylen und Amylalkohol.

Später sind statt des Silberoxyds derartige Versuche mit Silbersalzen unorganischer Säuren angestellt. So erhielt GÖSSMANN (1857) bei Behandlung von Iodäthyl mit überschüssigem wolframsauren Silberoxyd bei höherer Temperatur in verschlossenen Röhren den gemeinen Aether, indem das Iod an das Silber jenes Salzes übertritt. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI. S. 28.*) Diese Versuche sind von NASON (1858) fortgesetzt, derselbe fand, dass bei gleicher Behandlung von Iodäthyl mit arsensaurem, arsenigsaurem, antimonsaurem, tellursaurem Silberoxyd stets der gemeine Aether gebildet wird. (*Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. CIII. S. 126.*)

6) Aetherbildung durch Behandeln der Iodide oder Bromide organ. Radical mit Quecksilberoxyd. Dieses Verfahren ist mit dem vorigen fast identisch. Erhitzt man Quecksilberoxyd mit Iod oder Bromäthyl circa 15 Stunden in verschlossenen Röhren, so erhält man nach folgender Gleichung:

$$2.\left.\begin{matrix}I\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + 2.\left.\begin{matrix}I\\Hg\end{matrix}\right\}$$

Aether und Iodquecksilber. (REYNOSO 1856, *Ann. d. Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XLVIII. p. 385.*)

Iodallyl C_6H_5I mit Silberoxyd, oder Quecksilberoxyd behandelt, liefert den Allyläther (BERTHELOT und DE LUCA 1856.)

$$2.\left.\begin{matrix}I\\C_6H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_2 + 2.\left.\begin{matrix}I\\Hg\end{matrix}\right\}$$

7) Aetherbildung durch Einwirkung der Iodide, Bromide und Chloride auf Alkohole. Eine grössere Anzahl von Chloriden, wie z. B. Antimonchlorid, Arsenchlorid, Kupferchlorid, Zinnchlorid und ebenso von Bromiden und Iodiden von Metalloiden und Metallen veranlassen Aetherbildungen. Auch Iodäthyl und Bromäthyl erzeugen,

wenn sie auf Alkohole längere Zeit einwirken, Aether, doch ist die Reaction nicht so sicher, als bei dem vorigen Verfahren, meist bilden sich auf diesem Wege die Aether nur nach sehr lange fortgesetzter Einwirkung und bei erhöhter Temperatur. Z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\I\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}I\\H\end{matrix}\right\} \text{ Reynoso (1856);}$$

auch ist die Reaction meist nicht vollständig und rein.

8) Aetherbildung durch Behandeln der Salze von sauren Aethern zwei- oder dreibasischer Säuren mit Kalium- oder Natriumalkoholaten. (Methode von Chancel 1851.) Die gemischten Aether, die Williamson auf dem oben angegebenen einfachen Wege darstellte, erhielt Chancel auch, indem er ein Kalium- oder Natriumalkoholat mit einem sauren Aether destillirte, z. B.: Methylschwefelsaures Kali und Kaliumalkoholat lieferten:

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_2H_3,K\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 \left.\begin{matrix}\text{Methyl-}\\\text{Aethyl-}\end{matrix}\right\}\text{Aether} + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\KK\end{matrix}\right\}O_4$$

schwefels. Kali.

Ebenso entstand der gemeine Aether, als schwefelweinsaures Kali mit Kaliumalkoholat zusammen destillirt wurden:

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_4H_5,K\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 \left.\begin{matrix}\text{Aethyl-}\\\text{Aethyl-}\end{matrix}\right\}\text{Aether} + \left.\begin{matrix}S_2O_4\\KK\end{matrix}\right\}O_4$$

(Chancel 1851, *Compt. rend. T. XXXI. p. 521. Centralbl. 1851. S. 133.*)

9) Aetherbildung durch trockne Destillation der Säuren und Salze zusammengesetzter Aether. Die Schwefelweinsäure, Oxalweinsäure, Phosphorweinsäure und die Salze dieser zusammengesetzten sauren Aether liefern bei der trocknen Destillation das wasserfreie Oxyd des darin enthaltenen Alkoholradicals.

2) Zweiatomige, vom Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ abzuleitende Aether.

Hierher würden die Aether der Glycole gehören. Der normale Aether des Glycols müsste die Zusammensetzung $C_8H_8O_4$ haben und in der Reihe der zweiatomigen Aether gegenüber dem Glycole den entsprechenden Platz einnehmen, den der Aethyläther unter den einatomigen Aethern gegenüber dem Weingeist einnimmt. Ebenso müssten sich der Propylglycoläther, Butylglycoläther, Amylglycoläther verhalten, wie es folgende Formeln veranschaulichen:

	Aethyläther.	Propyläther.	Butyläther.	Amyläther.
Einatomige Aether	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_6H_7\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$
	Aethylglycol-Aether.	Propylglycol-Aether.	Butylglycol-Aether.	Amylglycol-Aether.
Zweiatomige Aether	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_6H_6\\C_6H_6\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_8H_8\\C_8H_8\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\C_{10}H_{10}\end{matrix}\right\}O_4$

Die halbirten Formeln dieser letzten hier aufgestellten Aether sind die Formeln bekannter Aldehyde, nämlich

Aldehyd.	Propylaldehyd.	Butylaldehyd.	Valeralaldehyd.
$C_4H_4O_2$	$C_6H_6O_2$	$C_8H_8O_2$	$C_{10}H_{10}O_2$

und einige Chemiker, so namentlich Engelhardt, und wie es scheint, auch Wurtz halten die Aldehyde deshalb für die Aether der Glycole.

Ob diese Ansicht richtig ist, muss die Zukunft entscheiden; ist sie es nicht, so sind die Aether der Glycole noch unbekannt, und es sind dann bis jetzt nur einige den gemischten einatomigen Aethern von Williamson entsprechende zweiatomige Aether bekannt.

Methode zur Darstellung gemischter zweiatomiger Aether. Das Verfahren ist im Grunde das von Williamson (oben Nr. 3). Wurtz fand, dass der Glycol von Natrium lebhaft angegriffen wird. Es entwickelt sich Wasserstoff und es entsteht zuerst das Natriumglycolat C_4H_4,NaH,O_4 und dann ein zweites Natriumglycolat C_4H_4,Na_2,O_4. Es sind dieses die gemischten metallhaltigen Aether, die den Alkoholaten (S. 290 Nro. 2) entsprechen. Lässt man nun Iodäthyl auf diese metallhaltigen zweiatomigen Aether einwirken, so erhält man aus

Natriumglycolat Aethylglycol.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\NaH\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}I\\C_4H_5\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_5,H\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}I\\Na\end{matrix}\right\} \quad \text{Wurtz 1858.}$$

Dinatriumglycolat Diäthylglycol.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\Na_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}I\\C_4H_5\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}I\\Na\end{matrix}\right\}$$

Der Aethylglycol und der Diäthylglycol enthalten zwei verschiedene Alkoholradicale, das zweiatomige Aethylen C_4H_4 und daneben zwei einatomige Radicale, nämlich C_4H_5 und H im Aethylglycole und $C_4H_5 + C_4H_5$ im Diäthylglycole.

Diese beiden gemischten Glycole nehmen unter den zweiatomigen Aethern folglich einen ganz ähnlichen Platz ein, wie die gemischten Aether von Williamson, z. B. der Methyl-Aethyläther unter den einatomigen.

Behandelt man den Glycol mit ätherificirenden Mitteln, destillirt man ihn z. B. mit Zinkchlorid, so sollte eigentlich der Aether des Glycols $C_8H_8O_4$ entstehen, man erhielt bei dem Versuche Aldehyd $C_4H_4O_2$, dabei entsteht aber auch noch ein anderer Körper, der dieselbe Zusammensetzung zu haben scheint wie der Aldehyd.

Bei ähnlicher Behandlung gab der Propylglycol Propylaldehyd. Wenn man daher entwässerte Alkohole als Aether ansieht, so sind die Aldehyde die Aether der Glycole. (Wurtz, *Compt. rend. T. XLVII. p. 346—350. Centralbl. 1858. S. 798.*)

Hierher sind noch ferner die oben S. 256 schon erwähnten Aether des zweiatomigen Benzolalkohols, die von C. Wicke 1857 dargestellt worden sind, zu zählen. Sie entstehen auf ähnliche Weise, wie die vorigen, nämlich durch Einwirkung des Chlorbenzols auf ein Alkoholat.

Es liefert Natriummethylat den Methylbenzoläther, Natriumäthylat den Aethylbenzoläther:

Natriummethylat. Chlorbenzol. Benzol-Dimethyläther.

$$2.\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\Cl_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2.\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Natriumalkoholat. Natriumäthylat. Benzol-Diäthyläther.

$$2.\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\Cl_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2.NaCl.$$

(*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII. S. 346.*)

3) Dreiatomige, vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ abzuleitende Aether.

Der dem Aethyläther der einatomigen Aether entsprechende dreiatomige Aether des Protylens (d. i. das dreiatomige C_2H zum Unterschiede vom Protyl so genannt) und des Glyceryls müssen folgende Formeln haben:

$$\left.\begin{matrix}\text{Protylen-}\\\text{Protylen-}\end{matrix}\right\}\text{Aether}\ \left.\begin{matrix}C_2H\\C_2H\end{matrix}\right\}O_6\quad \left.\begin{matrix}\text{Glyceryl-}\\\text{Glyceryl-}\end{matrix}\right\}\text{Aether}\ \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6.$$

Diese Aether sind noch nicht dargestellt worden.

Aehnlich wie bei voriger Klasse sind hier aber einige gemischte Aether bekannt.

1) Darstellung dreiatomiger Aether nach dem allgemeinen Verfahren von Williamson. Williamson und Kay liessen auf Chloroform Natriumalkoholat einwirken. Sie brachten das feste Natriumalkoholat mit Chloroform zusammen. (Man braucht nur Chloroform in absolutem Alkohol zu lösen und nach und nach Natriumstücke hineinzuwerfen, um diesen Körper mit überschüssigem Alkohol gemengt zu erhalten, die Einwirkung findet sogleich unter Ausscheidung von Chlorkalium statt. Kp.) Man erhält:

Chloroform. Protylentriäthyläther.

$$\left.\begin{matrix}Cl_3\\C_2H\end{matrix}\right\} + 3.\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Na\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6 + 3.\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}\quad \text{Kay 1854.}$$

2) Darstellung dreiatomiger gemischter Aether des Glyceryls, Methode von Berthelot 1854. Glycerin wird mit Bromäthyl und überschüssigem Kali 60 Stunden lang auf 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Man destillirt die dabei entstehenden oberen Schichten fractionirend und sammelt die bei 191° übergehende Fraction, diese besteht in

Glycerin.

$$\text{Diäthylin}\ \left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2,H\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6 = \left.\begin{matrix}H_3\\C_6H_5\end{matrix}\right\}O_6 + 2\,C_4H_5Br - 2\,HBr.$$

(Berthelot, *Compt. rend. T. XXXVIII. p. 668. Centralbl. 1854. 401.*)

Alle Aether lassen sich, wie ein Ueberblick über alle in Vorstehen-

dem vorkommende Körper beweist, als Alkohole, d. h. Oxydhydrate — Wasser ansehen. So z. B.

Aethyläther $C_8H_{10}O_2 = 2(C_4H_6O_2) - 2HO$.

Methyläthyläther $C_2H_3O, C_4H_5O = C_2H_4O_2, C_4H_6O_2 - 2HO$.

Was von diesen einatomigen Aethern gilt, wird sich in Zukunft wohl auch für die mehratomigen Aether herausstellen, und es steht zu erwarten, dass man ähnliche Verbindungen von den Glycolen und dem Glycerin erhalten wird.

Wenn, wie ich glaube, der Mannit ein 6atomiger Alkohol ist, so steht zu erwarten, dass er mindestens folgende Aether habe.

Mannit $= C_{12}H_{14}O_{12}$,

1 Aether $= C_{12}H_{14}O_{12} - 2HO = C_{12}H_{12}O_{10}$.

2 Aether $= C_{12}H_{14}O_{12} - 4HO = C_{12}H_{10}O_8$,

3 Aether $= C_{12}H_{14}O_{12} - 6HO = C_{12}H_8O_6$,

und wenn dem Erythromannit nicht die Formel $C_{12}H_{15}O_{12}$ oder eine Formel mit C_{10} oder C_{16}, wie einige Chemiker sie annehmen, sondern die Formel, welche Gerhardt dafür aufstellte, $C_{14}H_{16}O_{12}$ zukommt, wonach der Erythromannit homolog ist mit Mannit, so kann man das Orcin für einen Aether des Erythromannits ansehen.

Erythromannit $C_{14}H_{16}O_{12} - 8HO =$ Orcin $C_{14}H_8O_4$.

Die Lecanorsäure wäre dann ferner der Kohlensäureerythromannitäther, nämlich

$$\underset{\text{Lecanorsäure.}}{C_{32}H_{14}O_{14}} = 2\underset{\text{Erythromannit.}}{C_{14}H_{16}O_{12}} + 2C_2O_4 - 18HO.$$

Beim Kochen mit Barytwasser giebt die Lecanorsäure:

$$\underset{\text{Lecanorsäure.}}{C_{32}H_{14}O_{14}} + 2HO = 2.\underset{\text{Orsellsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_{14}H_8O_4\\C_2O_4\end{matrix}\right\}}$$

Die sogenannte Orsellsäure wäre nach dieser Betrachtungsweise ebenfalls ein Kohlensäureerythromannitäther, der bei fortgesetztem Kochen mit Baryt in kohlens. Baryt und Orcin zerfällt, welches dann der einfache Aether des Erythromannits wäre.

Berthelot hat, als er aus Verbindungen des Mannits mit organischen Säuren, die er künstlich dargestellt hatte, die Säure abschied, unter Umständen auch nicht Mannit (den Alkohol), sondern Körper, die Mannit — Wasser sind, nämlich das Mannitan $C_{12}H_{12}O_{10}$ und Mannid $C_{12}H_{10}O_8$ erhalten. Es scheint demnach, als gäben die höheren Alkohole bei dergleichen Zersetzungen wirklich die Aether.

VI. CAPITEL.

DIE ALDEHYDE UND KETONE.

Dieses zwischen den stickstofflosen und stickstoffhaltigen chemischen Verbindungen eingeschobene Capitel handelt von ein Paar eigenthümlichen Gruppen, die zu einander in enger Beziehung stehen, denen man aber bis jetzt keinen bestimmten Platz im Systeme anweisen kann. In neuester Zeit sind sie indessen mit solchem Ernste in Angriff genommen, dass wir erwarten dürfen, dieses ganze Capitel werde binnen Kurzem verschwinden, die Aldehyde und Ketone wird man in Zukunft einem der beiden Typen H_nH_n oder $H_nH_nO_{2n}$ unterordnen können. Es ist zur Erläuterung des Vorstehenden und zur besseren Einsicht des gegenwärtigen Standes unserer Kenntnisse dieser Verbindungen nothwendig, hier zunächst die Verschiedenheiten der Ansichten auseinander zu setzen, welche bezüglich der Natur dieser Körper geltend gemacht worden sind. Es sollen dabei nur zwei Verbindungen der Art in Betracht gezogen werden, nämlich

der gewöhnliche Aldehyd $C_4H_4O_2$
und das Aceton $C_6H_6O_2$.

GERHARDT hat bis zum vierten Bande seines Werkes die Aldehyde dem Typus HH zugeschrieben. Der Aldehyd erhält dann den Ausdruck

$$\begin{array}{cc} \text{Typus.} & \text{Aldehyd.} \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} & \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \text{Acetylhydrür.} \end{array}$$

Nimmt man diesen Ausdruck an, so muss der Aldehyd als eine Säure vom Wasserstofftypus betrachtet werden, nämlich

$$\begin{array}{ccc} \text{Typus.} & \text{Salsäure.} & \text{Aldehyd.} \\ \left.\begin{matrix} \alpha H \\ \beta H \end{matrix}\right\} & \left.\begin{matrix} Cl \\ \beta H \end{matrix}\right\} & \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ \beta H \end{matrix}\right\} \end{array}$$

Lässt man auf Aldehyd Kalium einwirken, so erhält man die Verbindung

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ K \end{matrix}\right\}$$

die nun, ganz dem Chlorkalium analog, als ein Salz des Acetyls $C_4H_3O_2$ und des Kaliums vom Typus HH betrachtet werden müsste.

Das Aceton $C_6H_6O_2$ wäre consequent nach dieser Anschauung dann der der Kaliumverbindung entsprechende Methyläther, nämlich

Aceton.		Acetyl-Methyläther.	
$C_6H_6O_2$	=	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$	des Typus $\left.\begin{matrix}\alpha H\\\beta H\end{matrix}\right\}$

Für diese Betrachtungsweise sprechen die Regelmässigkeiten in den Atomvolumen.

Nach Herm. Kopp (*Jahresber. 1854. S. 22*) ist das durch den Versuch gefundene Atomvolum

des Aldehyds beim Siedepunkte = 56,87
des Acetons beim Siedepunkte = 77,36.

Da sich nun im Allgemeinen (s. S. 14 §. 19) bei chemischen Verbinbindungen die Regelmässigkeiten zeigen, dass Wasserstoff und Kohlenstoff das gleiche Atomvolum 5,5, der Sauerstoff aber zweierlei Atomvolume hat, nämlich das von 6,1, wenn er im Radicale steht, und das von 3,9, wenn er ausserhalb des Radicals steht (vergl. Kopp in *Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII. S. 374. 1856*), so stimmen die hiernach berechneten Atomvolumina des Aldehyds und Acetons nur dann mit jenen Regelmässigkeiten überein, wenn man den Sauerstoff in beiden Formeln in das Radical aufnimmt, man hat dann:

Aldehyd	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$	Berechnung des Atomvolums	$C_4 = 4.5{,}5 = 22{,}0$
			$H_4 = 4.5{,}5 = 22{,}0$
			$O_2 = 2.6{,}1 = 12{,}2$
			56,2
Aceton	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$	Berechnung des Atomvolums	$C_6 = 6.5{,}5 = 33{,}0$
			$H_6 = 6.5{,}5 = 33{,}0$
			$O_2 = 2.6{,}1 = 12{,}2$
			78,2

Die Berechnung beider Zahlen 56,2 für das Atomvolum des Aldehyds und 78,2 für das Atomvolum des Acetons stimmt genau genug mit den gefundenen oben angeführten überein.

Diese Uebereinstimmung hört auf, sobald man den Aldehyd und das Aceton dem Wassertypus zuschreibt. Denn in den Formeln:

Typus.	Aldehyd.	Aceton.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$

(denen zufolge der Aldehyd als ein Alkohol der Protylreihe, das Aceton als ein gemischter Aether anzusehen wäre, enthaltend ein Alkoholradical der Protylreihe [das noch unbenannte C_4H_3] und ein Alkoholradical der Methylreihe, das Methyl C_2H_3) steht der Sauerstoff ausserhalb des Radicals. Die Berechnung des Atomvolums giebt in diesem Falle

Aldehyd	$\left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$	Berechnung des Atomvolums	$C_4 = 4.5,5 = 22,0$ $H_4 = 4.5,5 = 22,0$ $O_2 = 2.3,9 = \ 7,8$ 51,8.
Aceton	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_4H_3 \end{matrix}\right\} O_2$	Berechnung des Atomvolums	$C_6 = 6.5,5 = 33,0$ $H_6 = 6.5,5 = 33,0$ $O_2 = 2.3,9 = \ 7,8$ 73,8.

Die hiernach berechneten Atomvolume 51,8 für Aldehyd und 73,8 für Aceton weichen also von den gefundenen bedeutend ab.

Diese Verhältnisse leiten unzweifelhaft zu der Ansicht, dass die Aldehyde dem Wasserstofftypus angehörige Verbindungen seien, und fast zur Ueberzeugung von der Richtigkeit dieser Annahme, wenn man bedenkt, dass es den Aldehyden isomere Körper giebt, die in ihren Eigenschaften von den Aldehyden verschieden sind. So kennen wir den Akrylalkohol und den Propylaldehyd, beide haben die Formel $C_6H_6O_2$ und es liegt nun sehr nahe, eben die Verschiedenheit der Eigenschaften darin zu suchen, dass der eine Körper den Sauerstoff im Radicale, der andere ausserhalb desselben führe, dass nämlich

$$\text{der Propylaldehyd} = \left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \quad \text{der Akrylalkohol} \left.\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} O_2$$

sei; demnach gehörten die flüchtigen Aldehyde nicht den Radicalen der Protylreihe, sondern denen der Formylreihe an, und der Akrylalkohol nebst seinen bis jetzt noch unbekannten Homologen wären die wahren Alkohole der Protylreihe. Diese Punkte hat H. Kopp in der hiermit angegebenen Weise hervorgehoben.

Bei alledem habe ich mich nicht entschliessen können, die Aldehyde dem einatomigen Wasserstofftypus unterzuordnen, denn es sind in diesem Werke die sauerstofffreien Radicale stets mit den Metallen verglichen (so wie Berzelius die Radicale behandelte), den sauerstoffhaltigen ist stets die Eigenschaft von Säureerzeugern zugeschrieben.

Consequent dieser Behandlung müssten der Aldehyd $C_4H_4O_2$ und alle übrigen Aldehyde als nun der Chlorwasserstoffsäure analoge starke Säuren dargestellt werden, während sie sich vielmehr wie Alkohole, Aether verhalten, die Aldehyde sind neutrale oder fast neutrale Körper, und die Verbindung des Aldehyds mit Kalium erinnert sowohl hinsichtlich ihrer Entstehung wie ihres Verhaltens vielmehr an die Alkoholate des Kaliums, als an Salze von der Constitution des Chlorkaliums, die Formeln in dem einen und anderen Falle sind nämlich

A. Kaliumalkoholat.	Kaliumaldehydat.	B. Chlorkalium.	Acetylkalium.
$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Ka \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ K \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} Cl \\ K \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ K \end{matrix}\right\}$

Vor einigen Jahren habe ich die hier angegebenen Beziehungen in ihrem Zusammenhange mit der Akrylsäurereihe besonders hervorgehoben. Man sieht auf den ersten Blick, dass möglicher Weise der Propylaldehyd und der Akrylalkohol beide isomere dem Wassertypus ange-

hörige Alkohole der Radicale der Protylreihe (s. 26, Reihe 1) sein können, zu denen die Säuren der Radicale der Akrylsäurereihe (s. S. 26, Reihe 7) in denselben Beziehungen stehen, wie die Säuren der Formylreihe zu den Alkoholen der Methylreihe.

In der That scheint es mir auch jetzt noch, dass die Aldehyde nebst ihren Verbindungen sich ihren Eigenschaften am besten entsprechend als Alkohole und Alkoholverbindungen der Radicale $C_{2n}H_{n-1}$ darstellen lassen, und es kommt daher Alles lediglich auf die richtige Beantwortung der Fragen: Entscheiden die Atomvolume über die Formel oder nicht?

Jedenfalls darf man gegenwärtig einen Verstoss gegen die Regelmässigkeiten in dem Atomvolume noch nicht als sicheren Beweis für die Unrichtigkeit einer Formel ansehen, denn bei den Stickstoffverbindungen muss man, sollen die in den §§. 19 und 20 (S. 14) angegebenen Zahlen für C, H und O unverändert bleiben, dem Stickstoffe drei verschiedene Atomvolume in den Cyanverbindungen, Nitroverbindungen und flüchtigen Ammoniakbasen zuschreiben. Ist das aber der Fall, so ist es auch möglich, dass der Kohlenstoff und der Wasserstoff mehrere Atomvolumina haben, und bei gewissen Verbindungen könnte dann recht gut durch gleichzeitige Aenderung des Atomvolums von C und H das Resultat hervortreten, dass das Atomvolum eines Körpers, der den Sauerstoff im Radicale führt, identisch ausfiele, mit dem eines anderen, der den Sauerstoff ausserhalb des Radicals enthält.

Dass aber jene Uebereinstimmung des berechneten Atomvolums der Aldehyde vorhanden ist, wenn man dieselben dem Wasserstofftypus unterordnet, ist eine jedenfalls so bedeutende Erscheinung, dass man jede andere gegen die besprochenen Regelmässigkeiten verstossende Formel auch nicht weiter vertheidigen kann.

Engelhardt (s. *Bullet. d. St. Pétersb. T. XVI. p. 49*) und, wie es scheint, auch Wurtz (s. oben S. 294 beim Diäthylglycol den Schluss) betrachtet die Aldehyde als die Aether der zweiatomigen Alkohole, der Glycole. Es ist nicht zu verkennen, dass die Formeln der Glycole zu denen der Aldehyde in einer solchen Beziehung stehen, dass diese Betrachtungsweise erlaubt ist. Denn gerade so, wie man die Hälfte der Formel vom Aethyläther $(C_4H_5O)_2$, also die Grösse C_4H_5O als Weingeist minus Wasser $= C_4H_6O_2 - HO$ ansehen kann, ist es auch zulässig, den Aldehyd $C_4H_4O_2$ als Glycol — Wasser anzusehen:

Glycol.	Aldehyd.	Benzolalkohol.	Bittermandelöl.
$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 - 2\,HO =$	$\left.C_4H_4\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H_2\\C_{14}H_6\end{matrix}\right\}O_4 - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 =$	$\left.C_{14}H_6\right\}O_2$

Dasselbe gilt für andere Aldehyde, z. B. den Propylaldehyd, Butylaldehyd, Amylaldehyd, die auf gleiche Weise vom Propylglycol, Butylglycol, Amylglycol sich ableiten.

Die hierbei resultirende Formel des Aldehyds $\left.C_4H_4\right\}O_2$ erscheint dann gleichfalls als die Hälfte von der Formel des

$$\text{Glycoläthers } \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_4\end{matrix}\right\}O_4$$

verstösst aber ebenso gegen die oben besprochenen Regelmässigkeiten der Atomvolume, da auch hier der Sauerstoff ausserhalb des Radicals zu stehen kommt.

Es sind nun vor einiger Zeit zwei Verbindungen des Aldehyds entdeckt worden, welche über die Natur dieser Körper einiges Licht verbreiten.

A. Lieben erhielt (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI. p. 337*) eine Verbindung des Aldehyds mit Salzsäure von der Formel $C_8H_8Cl_2O_2$, die sich nach folgender Gleichung bildet:

$$2\,C_4H_4O_2 + 2\,HCl = C_8H_8Cl_2O_2 + 2\,HO.$$

Geuther erhielt (*Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. CVI. S. 251. 1858*) eine Verbindung der Essigsäure mit Aldehyd von der Formel $C_{12}H_{10}O_8$, welche dieselben Elemente enthält wie das Diacetin des Glycols. Geuther wies ferner nach, dass diese Verbindung mit dem Zweifachessigsäure-Glycoläther isomer und nicht identisch ist und stellt diese beiden letzteren Körper unter folgenden dualistischen Formeln dar:

Essigsaurer Aldehyd.	Essigsäure-Glycoläther.
$C_2H_4,C_2O_2 \left\{ \begin{matrix} C_4H_3O_3 \\ C_4H_3O_3 \end{matrix} \right.$	$C_4H_2,H_2O_2 \left\{ \begin{matrix} C_4H_3O_3 \\ C_4H_3O_3 \end{matrix} \right.$

Da nun die erstere Verbindung mit der zweiten nur isomer, nicht identisch ist, so scheint der Schluss gerechtfertigt zu sein, dass der Aldehyd auch nicht ein Aether des Glycols ist.

Beiderlei Verbindungen, sowohl die von Lieben als die von Geuther entdeckte, sprechen nun offenbar für eine zweiatomige Constitution des Aldehyds. Sucht man diese der Lehre von den Typen gemäss auszudrücken, so darf nicht übersehen werden, dass hier der Speculation noch ein Feld der Willkür offen steht, und dass die vorliegenden Thatsachen noch nicht ausreichen, um die Aldehyde mit Sicherheit an den ihnen zugehörigen Platz zu stellen. Denn man kann den Aldehyd aus dem zweiatomigen Wasserstofftypus immer noch auf verschiedene Weise ableiten, wie folgt:

Wasserstofftypus. Aldehyd. Aldehyd.

$$\left.\begin{matrix} \alpha H_2 \\ \beta H_2 \end{matrix}\right\} \quad \text{a.} \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2H_3,H \end{matrix}\right\} = C_4H_4O_2, \quad \text{b.} \left.\begin{matrix} C_2(H_2)O_2 \\ C_2H_2 \end{matrix}\right\} = C_4H_4O_2,$$

Aldehyd.

$$\text{c.} \left.\begin{matrix} C_4H_4O_4 \\ C_4H_4 \end{matrix}\right\} = C_8H_8O_4.$$

Nach a. wäre der Aldehyd der Kohlensäure-Methyl-Wasserstoffäther, für αH_2 des Typus ist das zweiatomige Carbonyl und für βH_2 sind zwei einatomige Radicale, das Methyl C_2H_3 und 1 Aeq. Wasserstoff eingetreten. Die beiden letzteren zusammengenommen sind eben Methylwasserstoff, d. i. Sumpfgas, und bei dieser Betrachtung würde der Wortlaut der von Geuther ausgesprochenen Ansicht, der Aldehyd sei Kohlenoxyd-Sumpfgas, unverändert bleiben, obschon der Sinn hier ein ganz anderer wäre, denn der Aldehyd wäre nach der Formel a ein saurer Aether, des zweiatomigen Wasserstofftypus.

Nach b. wäre der Aldehyd ein zusammengesetzter Aether von einem zweiatomigen Säureradicale (das im Formyl $C_2(H)O_2$ sein entsprechendes Glied unter den einatomigen Säureradicalen hätte) und dem zweiatomigen positiven Radicale Methylen C_2H_2. Die Formel c. wäre nur eine Verdoppelung derselben, welche aber mit dem Gliede $C_4H_4O_4$ bereits an die Formeln der Zucker erinnert, mit denen die Aldehyde unläugbar auch eine gewisse Aehnlichkeit haben.

Keine der hier aufgestellten Formeln steht, was die Atomvolume anbetrifft, mit der oben besprochenen Kopp'schen Regel im Wiederstreite und alle diese Formeln stehen zugleich mit der von mir durchaus eingehaltenen Schreibweise im Einklange, wonach ein sauerstoffhaltiges Radical stets als Säureerzeuger angesehen wird, sobald in einem Typus durch Metalle vertretbarer Wasserstoff neben demselben zu stehen kommt.

In obigen Formeln a. b. und c. sind die durch Metalle vertretbaren βH bereits durch zusammengesetzte Radicale ersetzt, der Aldehyd erscheint somit nicht als eine Säure, sondern als ein Salz, nach a. als ein saures Salz, nach b. und c. als ein neutrales Salz. Somit verstösst keine jener Formeln gegen Thatsachen und theoretische Principien.

Endlich mag auch noch in Erwägung gezogen werden, dass die oxydirenden Agentien, welche die Alkohole in Aldehyde umwandeln, zu den stärksten Oxydationsmitteln gehören. Weingeist verwandelt sich in Aldehyd durch Oxydation mittels Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlor.

Seit der Entdeckung organischer Hyperoxyde durch Brodie ist demnach auch wohl noch zu beachten, dass die Aldehyde vielleicht ein Hyperoxyd von einem Säureradicale enthalten könnten. Der Aldehyd $C_4H_4O_2$ könnte etwa sein

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} = C_8H_8O_4.$$

Die specielle Eigenschaft der Reduction des Silberoxyds durch Aldehyde liesse sich dabei mit der Reduction desselben Oxyds durch Wasserstoffsuperoxyd vergleichen.

Man sieht bei dergleichen Bemühungen, die Formel eines Körpers in das System einzuschreiben, recht deutlich, wie sehr die genaueren Monographien der Umwandlungen der einzelnen Körper noch vermisst werden. In dem Mangel derselben liegt der Grund, dass in unserer Zeit jeder Versuch, ein System der Chemie auszuarbeiten, ein fruchtloses Unternehmen sein wird, denn sobald man alle Formeln speciell durch einen gewissen Ausdruck dargestellt hat, wird man mindestens ebenso viel falsche als richtige Formeln für die noch nicht genau erforschten Körper geliefert haben.

Mit den Aldehyden im engsten Zusammenhange stehen die Ketone. Aus dem, was in Vorstehendem über Aldehyde bemerkt ist, geht deshalb auch hervor, dass wir über die Natur der Ketone noch im Unklaren sind. Diejenigen Chemiker, welche die Aldehyde als einatomige Hydrüre sauerstoffhaltiger Radicale nach Gerhardt ansehen, müssen die Ketone auch

als zusammengesetzte Aether vom Wasserstofftypus ansehen. Schreibt man nämlich

Aldehyd.	Propylaldehyd.	Valeraldehyd.	
$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}$	u. s. w.

so müssen die entsprechenden Ketone folgendermaassen geschrieben werden:

Aceton.	Butyron.	Valeron.		
$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_6H_7\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$	oder	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$

Das Aceton wäre hiernach der dem einatomigen Wasserstofftypus HH zugehörige Essigäther des Methyls, das Butyron der Buttersäureäther des Propyls C_6H_7, das Valeron entweder der Valeriansäureäther des Methyls C_2H_3 oder der Essigäther des Butyls C_8H_9.

Schreibt man die Aldehyde dem einatomigen Wassertypus HH,O_2 zu, so lassen sich die Ketone gleichfalls als Aether darstellen, nur mit dem Unterschiede, dass sie nun als gemischte Aether angesehen werden müssten, während bei voriger Betrachtungsweise die Ketone als zusammengesetzte Aether (Salze) erscheinen. Es würden nämlich Aceton, Butyron, Valeron die folgenden Formeln erhalten:

Aceton.	Butyron.	Valeron.		
$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_8H_7\\C_6H_7\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_9\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	oder	$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\C_8H_9\end{matrix}\right\}O_2$

Nach dieser Ansicht würden also alle Ketone wahre gemischte, dem Wassertypus angehörige Aether sein, die ein Alkoholradical der Protylreihe und ein Alkoholradical der Methylreihe zu gleicher Zeit enthalten.

Giebt man endlich den Aldehyden eine zweiatomige Formel, z. B. d. oben S. 301 a.

$$\text{Aldehyd} = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2H_3,H\end{matrix}\right\} = C_4H_4O_2,$$

so müsste man dem Aceton die Formel

$$\text{Aceton} \quad \left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2H_3,C_2H_3\end{matrix}\right\} = C_6H_6O_2,$$

beilegen, der Aldehyd wäre dabei der saure Kohlensäure-Methyläther und das Aceton der neutrale Kohlensäure-Methyläther vom Wasserstofftypus, beide hätten im Wassertypus ihre Vertreter, wie folgende Uebersicht es darlegt.

Typus		Saurer Kohlensäure-methyläther.	Typus.	Saurer Kohlensäure-methyläther.
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$	Aldehyd	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2H_3,H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2H_3,H\end{matrix}\right\}O_4$
Typus.		Neutraler Kohlensäure-methyläther.	Typus.	Neutraler Kohlensäure-methyläther.
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$	Aceton	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}O_4$

Der Unterschied zwischen Aceton und dem neutralen kohlensauren Methyloxyde läge also lediglich darin, dass das erstere dem Wasserstofftypus, das letztere dem Wassertypus angehörte; derselbe Unterschied läge zwischen Aldehyd und dem sauren kohlensauren Methyloxyde. Nach diesem Beispiele lassen sich alle übrigen Aldehyde und Ketone behandeln. Es würden dieser Ansicht zufolge also:

die Aldehyde als zweiatomige saure Aether,

die Ketone als zweiatomige neutrale Aether

des Wasserstofftypus H_2H_2 anzusehen sein. Da alle diese Ansichten nur vermuthungsweise ausgesprochen werden können, so sind in Folgendem nur empirische Formeln gebraucht worden, obschon die hier eben von mir entworfene Ansicht von der Natur der Aldehyde und Ketone geeignet ist, diese Körper dem System nach Typen unterzuordenen.

A. Darstellungsmethoden für Aldehyde und Ketone.

Mehrere Aldehyde können nach wahren Darstellungsmethoden gewonnen werden. Die Ketone sind alle künstlich dargestellt worden.

1) Darstellung der Aldehyde durch Oxydation der Alkohole. Die Alkohole können durch vorsichtige Oxydation in Aldehyde umgewandelt werden. Der Aldehyd, der hierbei entsteht, enthält H_2 weniger und übrigens dieselben Elemente, wie der Alkohol, aus dem er entstand. Die hierzu geeigneten Oxydationsmittel sind Platinschwarz, Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure.

Der gewöhnliche Aldehyd $C_4H_4O_2$ (Weingeistaldehyd, Essigsäurealdehyd) ist in unreinem Zustande zuerst von Doebereiner erhalten und macht einen Theil von dem Producte aus, das Doebereiner leichten Sauerstoffäther nannte. Doebereiner erhielt auch zuerst das krystallisirte Aldehydammoniak.

Die Reindarstellung und Darlegung der Natur dieser Körper aber verdanken wir den Untersuchungen v. Liebig's.

Nach dessen Angaben erhält man den Aldehyd rein, wenn man 3 Theile Schwefelsäure, 2 Theile Alkohol von 80 Proc., 3 Th. feines Braunsteinpulver und 2 Th. Wasser der Destillation unterwirft. Die Masse in der Retorte schäumt stark auf und man erhält ein Gemisch von Aldehyd, Wasser, Essigäther, Alkohol und Ameisensäureäther. Dieses rectificirt man über Chlorcalcium, mischt das hierdurch entwässerte Gemenge, das als Destillat erhalten wird, mit Aether und sättigt diese Flüssigkeit mit Ammoniak, worauf die Verbindung des Aldehyds mit Ammoniak auskrystallisirt. Diese kann man durch Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure nachher zerlegen und den Aldehyd rein gewinnen.

In neuerer Zeit (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 76. 1859. S. 54*) hat Staedeler folgendes Verfahren zur Darstellung des Aldehyds angegeben. Die Materialien zur Bereitung sind 100 Th. Weingeist, 150 Th. zweifachchromsaures Kali in erbsengrossen Stücken und 200 Th. Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt wird.

Zunächst werden Schwefelsäure und Wasser in einem besonderen Gefässe gemischt und nach dem Erkalten der Weingeist zugesetzt. Darauf bringt man das chromsaure Kali in die Retorte, umgiebt dieselbe mit Eis und Kochsalz, und setzt dann die auf gleiche Weise abgekühlte Mischung von Weingeist, Schwefelsäure und Wasser in solchen Portionen hinzu, dass zu starke Erhitzung (eintretendes Sieden) vermieden wird.

Die Retorte muss eine solche Grösse haben, dass sie von der Mischung nur etwa zu $^1/_3$ angefüllt wird; das Trichterrohr muss tief zum Boden hinabreichen.

Nachdem die Retorte gefüllt ist, entfernt man allmälig die Kältemischung, wobei der Inhalt in freiwilliges Sieden geräth. Hört dieses auf, so erhitzt man sehr gelinde, später stärker, bis beim Herausziehen des Trichterrohres sich nicht mehr der Geruch von Aldehyd zu erkennen giebt. Das Rohproduct, bestehend in Wasser, Weingeist, Acetal und Essigsäureäther, das in der Vorlage sich ansammelt, rectificirt man, indem man die Vorlage erhitzt und aus derselben den Dampf in einem Schlangenrohre von unten nach oben aufsteigen lässt, das mit Wasser von 50 bis 60° umgeben ist. Den Aldehyd, der bei seiner Flüchtigkeit dampfförmig das Schlangenrohr durchströmt, condensirt man dann in einem Paare verbundener Glascylinder, die mittels Eis und Kochsalz gekühlt werden, und von denen der entferntere zu 2 Drittel mit Aether gefüllt ist. Man mischt endlich den Inhalt beider Cylinder und sättigt mit Ammoniak und gewinnt so zuerst Aldehydammoniak, das man dann durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure zerlegen kann.

Der Valeriansäurealdehyd $C_{10}H_{10}O_2$ entsteht bei der Oxydation des Fuselöls durch Salpetersäure oder verdünnte Chromsäure (Dumas une Stas).

Den Palmitinsäurealdehyd (Cetylaldehyd) $C_{32}H_{32}O_2$ erhält man nach Frideau 1852 (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII. S. 1*) bei der Behandlung des Aethals $C_{32}H_{34}O_2$ mit Chromsäure (zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure).

Leitet man den Dampf vom Zimmtalkohol (Styron) $C_{18}H_{10}O_2$ über schwach glühendes Kupferoxyd, so erhält man Zimmtaldehyd $C_{18}H_8O_2$ (Zimmtöl, Jul. Lehmann).

Der Salicylaldehyd $C_{14}H_6O_4$ entsteht bei der Destillation des Salicins mit Chromsäure (zweifach-chromsauren Kali und Schwefelsäure) Piria 1838 (*Annales de Chim. et de Phys. T. LXIX. p. 281*).

Der Anissäurealdehyd $C_{16}H_8O_4$ entsteht, wenn man Anisöl mit schwacher Salpetersäure oxydirt. Man erhält so zuerst ein Gemenge von Anissäure und Anisaldehyd, dabei bildet sich stets Oxalsäure (Cahours 1845. *Annal. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XIV p. 484. u. T. XXIII. p. 354*):

$$\underset{\text{Anisöl.}}{C_{20}H_{12}O_2} + O_{12} = \underset{\text{Anisaldehyd.}}{C_{16}H_8O_4} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_4H_2O_8} + H_2O_2.$$

Den Opiansäurealdehyd $C_{20}H_{10}O_8$ erhielt Anderson 1852 bei der Behandlung des Narkotins mit verdünnter Salpetersäure zugleich mit Cotarnin. Anderson nannte diesen Körper Opianyl. Gerhardt stellte

ihn unter die Aldehyde, und betrachtet ihn als den Aldehyd der Opiansäure $C_{20}H_{10}O_{10}$.

2) Darstellung der Aldehyde durch Oxydation verschiedener organischer Substanzen durch Destilliren mit Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure. Die Proteinsubstanzen, das Casein, Fibrin, Albumin, der Kleber geben, wenn man sie mit zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, Aldehyde, z. B. Valeraldehyd, Bittermandelöl und andere. (Guckelberger, Keller.)

3) Darstellung der Aldehyde aus organischen Säuren. Destillirt man eine innige Mischung von gleichen Aeq. benzoesaurem Kalk und ameisensaurem Kalk, so erhält man Bittermandelöl

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ca_2\end{matrix}\right\}O_4 + \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_{14}H_6O_2}.\quad \text{Piria 1856.}$$

Limpricht destillirte eine Mischung von ameisensaurem und essigsaurem Kalk und erhielt den gewöhnlichen Aldehyd $C_4H_4O_2$ und auf ähnlichem Wege noch einige andere Aldehyde.

$$\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 = C_4H_4O_2.\quad \text{Limpricht 1856.}$$

(Piria, *Nuovo Cimento III. p. 126.* Limpricht, *Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII. S. 368*).

Dieses Verfahren ist dem zur Darstellung der Ketone von Williamson 1851 befolgten (s. unten Nro. 7) analog.

4) Zusammensetzung zweier niederer Aldehyde zu einem höheren Aldehyd. Chiozza (*Nuovo Cimento III. p. 56. Centralbl. 1856. S. 209*) sättigte eine Mischung von Aldehyd und Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff) mit Salzsäure und erwärmte die Mischung. Es entweicht zuerst Chlorwasserstoff und ein Theil des Aldehyds. Man destillirt nun. Dabei geht anfangs unverändertes Bittermandelöl über, dann folgt eine kleine Menge einer Flüssigkeit, welche Zimmtaldehyd oder Cinnamylwasserstoff $C_{18}H_8O_2$ ist:

$$C_4H_4O_2 + C_{14}H_6O_2 = \underset{\text{Cinnamylwasserstoff.}}{C_{18}H_8O_2} + H_2O_2.\quad \text{Chiozza 1856.}$$

5) Darstellung der Aldehyde durch trockne Destillation, der Säuren der Formylsäurereihe oder ihrer Salze mit einem Ueberschusse starker Basen. Bei der trocknen Destillation des valeriansauren Baryts entsteht Valeraldehyd $C_{10}H_{10}O_2$ (Chancel).

Bei der trocknen Destillation von capronsaurem Baryt erhielten Gossleth und Brazier 1850 (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV. S. 256*) den Capronaldehyd $C_{12}H_{12}O_2$.

Der Oenanthylsäurealdehyd $C_{14}H_{14}O_2$ oder Caprylaldehyd $C_{16}H_{16}O_2$ soll nach Bouis (*Journ. d. Pharm. 3. Sér. T. VIII. p. 321*) unter den Producten der trocknen Destillation des Ricinusöls enthalten sein. Nach anderen Chemikern ist dieser Körper der Oenanthalkohol (s. letzteren S. 164).

Nach Limpricht ist der Aldehyd, der bei der Destillation des Ricinusöls mit Kali entsteht, Caprylaldehyd $C_{16}H_{16}O_2$ (Limpricht, *Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII. S. 242*).

6) Darstellung des Aldehyds durch trockne Destillation von organischen Körpern. Den Aldehyd $C_4H_4O_2$ erhielt Engelhardt (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX. S. 241*) in Menge bei der trocknen Destillation der Milchsäure und des milchsauren Kupferoxyds.

Derselbe Aldehyd bildet sich bei der trocknen Destillation der Hölzer und macht daher einen Gemengtheil des rohen Holzgeistes aus.

7) Darstellung der Ketone. Die den Säuren der Formylsäurereihe entsprechenden Ketone bilden sich bei der trocknen Destillation der Salze dieser Säuren. Namentlich entstehen sie bei der trocknen Destillation der Baryt- und Kalksalze. Dabei ist es häufig vortheilhaft, einen Ueberschuss der Base anzuwenden. Das Aceton z. B. erhält man reichlich, wenn man Bleizucker mit Kalk gemengt der trocknen Destillation unterwirft. Zur Erklärung der Bildung der Ketone dienen folgende Gleichungen, welche die Zersetzung des essigsauren Kalks und propionsauren Baryts durch Hitze ausdrücken:

Essigsaurer Kalk. — Aceton. — Kohlensaurer Kalk.

$$2\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ca_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Propionsaurer Baryt. — Propion.

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ba_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Auf ähnliche Weise liefert:

Buttersaurer Kalk	das Butyron	$C_{14}H_{14}O_2$ (Chancel 1844),
Valeriansaurer Kalk	das Valeron	$C_{18}H_{18}O_2$ (Löwig 1837),
Capronsaurer Baryt	das Capron	$C_{22}H_{22}O_2$ (Brazier u. Gossleth 1850),
Caprylsaurer Baryt	das Caprylon	$C_{30}H_{30}O_2$ (Guckelberger 1849),
Pelargonsaurer Baryt	das Pelargon	$C_{34}H_{34}O_2$ (Cahours 1850),
Laurinsaurer Kalk	das Lauron	$C_{46}H_{46}O_2$ (Overbeck 1852),
Myristinsaurer Kalk	das Myriston	$C_{54}H_{54}O_2$ (Overbeck 1852),
Palmitinsaurer Kalk	das Palmiton	$C_{62}H_{62}O_2$,
Stearinsaurer Kalk	das Stearon	Bussy.

Das Aceton entsteht auch bei der trocknen Destillation verschiedener organischer Körper, so bei der des Zuckers, der Weinsäure, Citronensäure, des Holzes.

Williamson fand 1851, dass man bei der trocknen Destillation gleicher Aequivalente von essigsaurem und valeriansaurem Natron ein öliges Destillat erhalte, das bei 120° siedet und die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2$ habe. Derselbe betrachtete dieses Product als ein Keton.

Destillirt man ein Gemenge von gleichem Aeq. essigsaurem Kali und benzoesaurem Kalk, so erhält man nach Friedel (*Compt. rend. T. XLV. p. 1013*) ein Keton von der Zusammensetzung $C_{14}H_5O_2 + C_2H_3 = C_{16}H_8O_2$. Destillirt man ein Gemenge von buttersaurem Kalk und

essigsaurem Kalk mit einander, so erhält man einen Körper von der Zusammensetzung $C_8H_7O_2.C_2H_3$.

Dieser Chemiker betrachtet mit Williamson die Ketone als Abkömmlinge von den Aldehyden, als Aldehyde, in welchen H durch ein Alkoholradical ersetzt ist, wobei die Aldehyde nach der ersten Anschauungsweise von Gerhardt als Hydrüre sauerstoffhaltiger Radicale angesehen werden. Die Formeln dieser Körper werden demnach sein:

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$$

Friedel fand ferner, dass bei der trocknen Destillation von buttersaurem Kalke sich folgende Körper (theils Aldehyde, theils Ketone) bilden.

Butyral.	Methylbutyryl.	Aethylbutyryl.
$C_8H_8O_2$	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$

(Friedel, *Compt. rend. T. XLVII. p. 552.*)

B. Scheidungsmethoden.

Die Abscheidung des gemeinen Aldehyds gelingt dadurch, dass man ihn in alkoholischer Lösung in Aldehydammoniak umsetzt, und zu dieser Lösung Aether mischt, in welcher Lösung das Aldehydammoniak unlöslich ist. Es scheidet sich nach einem hinreichenden Zusatze von Aether das Aldehydammoniak aus.

Ein allgemeines, zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen aus Mischungen derselben mit anderen indifferenten Körpern geeignetes Verfahren beruht darauf, dass beide, die Aldehyde wie die Ketone mit zweifach-schwefligsaurem Natron-Kali und Natron-Ammoniak krystallisirbare Verbindungen eingehen.

Redtenbacher, nachdem derselbe bei der Untersuchung des Taurins (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII. S. 170. 1846*) gefunden hatte, dass dieser Körper Schwefel enthalte, welchen Schwefelgehalt man bis dahin übersehen hatte, stellte 1848 zuerst die mit dem Taurin isomere Verbindung

saures schwefligsaures Aldehydammoniak $C_4H_4O_2,NH_3 + S_2O_4$

dar, er erhielt sie 1848 direct beim Zusammenbringen der Lösung vom Aldehydammoniak in Weingeist mit schwefliger Säure (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S. 37*).

R. Wagner (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII. S. 48*) stellte auf ähnlichem Wege 1851, indem er Rautenöl in Alkohol löste und Ammoniakgas in diese Lösung leitete, die dem Aldehydammoniak entsprechende Verbindung des Rautenöls dar. In diese Lösung leitete er schweflige Säure hinein. Es entstand das schwefligsaure Caprinaldehydammoniak $C_{20}H_{19}O,NH_4O + S_2O_4$ oder $C_{20}H_{20}O_2,NH_3 + S_2O_4$.

Bertagnini fand 1852 (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV. S. 183*), dass das schwefligsaure Kali und schwefligsaure Natron und auch das schwefligsaure Ammoniak mit Bittermandelöl Verbindungen

eingehen, er stellte namentlich das krystallisirbare schwefligsaure Nitrobittermandelölnatrium $C_{14}H_4$ (NO_4) NaO_2,S_2O_4 + 12 HO dar und zeigte nun weiter, dass die zweifach-schwefligsauren Salze der Alkalien sich allgemein mit den Aldehyden verbinden. Er stellte dar die

Bittermandelölverbindung	NaO, S_2O_4	+ $C_{14}H_5O$	+ 3 HO,
Nitrobenzoylwasserstoffverb.	NH_4O,S_2O_4	+ $C_{14}H_4(NO_4)O$	+ 3 HO.
Salicylwasserstoffverbindung	KO,S_2O_4	+ $C_{14}H_5O_3$	+ 2 HO.
Anisylwasserstoffverbindung	NaO,S_2O_4	+ $C_{16}H_7O_3$	+ 2 HO.
Cumylwasserstoffverbind.	$NaOS_2O_4$	+ $C_{20}H_{11}O$	+ 4 HO.
Oenanthylwasserstoffverb.	NaO,S_2O_4	+ $C_{14}H_{13}O$	+ 4 HO.
Rautenölverbindung	NH_4O,S_2O_4	+ $C_{20}H_{19}O$	+ 4 HO.

Limpricht beobachtete 1855 (*Annal. d. Chem. Bd. XCIII. S. 238*) zuerst, dass die Ketone auch ebenso wie es von den Aldehyden bekannt war, feste krystallisirbare Verbindungen mit den zweifach schwefligsauren Alkalien eingehen. Er erhielt die krystallisirten Verbindungen des Acetons mit zweifach-schwefligsaurem Kali und Natron

$$KO,S_2O_4 + C_6H_6O_2,$$
$$Na,O,S_2O_4 + C_6H_6O_2 + HO.$$

Staedeler isolirte dann 1858 (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 72. S. 241*) auch die Verbindung des Acetons mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak, indem er die weingeistige Lösung des zweifach-schwefligsauren Ammoniaks mit Aceton versetzte, bis sie sich trübte. Die Flüssigkeit erhitzt sich und bald darauf scheidet sich die Acetonverbindung in Blättchen aus.

Mit Hülfe der zweifach-schwefligsauren Alkalien gelingt es nun, im Allgemeinen Aldehyde und Ketone aus Gemengen, in denen sie vorkommen, von anderen indifferenten Körpern zu trennen. Man schüttelt solche Gemenge kalt mit der Auflösung von zweifach-schwefligsaurem Kali, Natron oder Ammoniak. Bisweilen ist es von Nutzen, die Flüssigkeit etwas zu erwärmen. Die Vereinigung findet sofort statt und häufig erstarrt das Gemisch unter den Händen zu einem Krystallbrei.

Aldehyde sind Gemengtheile von ätherischen Oelen. Letztere bestehen nicht selten in Gemengen von Kohlenwasserstoffen mit Aldehyden, und aus solchen Gemengen können die Aldehyde dann sehr gut mittels des so eben angegebenen Verfahrens ausgeschieden werden. So z. B. ist

der Caprinaldehyd $C_{20}H_{20}O_2$ ein Gemengtheil des Rautenöls,

der Angelicylaldehyd $C_{10}H_8O_2$ ein Gemengtheil des Oels der römischen Chamille (Anthemis nobilis) (Gerhardt, *Annal. d. Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XXIV. p. 96*).

Der Salicylsäurealdehyd $C_{14}H_6O_4$ ist ein Gemengtheil des Oels der Blüthen von Spiraea Ulmaria (Pagenstecher 1835).

Der Zimmtsäurealdehyd $C_{18}H_8O_2$ ist im Zimmtöle und dem Cassiaöle enthalten (Dumas und Peligot 1834. Bertagnini 1852).

Der Cumylaldehyd $C_{20}H_{12}O_2$ ist ein Gemengtheil des Kreutzkümmelöls (Oels der Samen von Cuminum Cyminum). Dieses Oel ist ein Gemenge von dem Kohlenwasserstoff Cymen $C_{20}H_{14}$ und Cumylaldehyd.

C. Behandlungsmethoden.

Behandlungsmethoden, durch welche man bestimmte Abkömmlinge von Aldehyden und Ketonen erhalten hat, sind folgende.

Einige Aldehyde erleiden mit der Zeit von selbst Molecularumänderungen, es sind solche wenigstens von v. Liebig am gewöhnlichen Aldehyde beobachtet worden.

Der Aldehyd $C_4H_4O_2$ geht, wenn man ihn in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, durch eine Molecularumsetzung seiner Atome theilweise in einen festen Körper Metaldehyd über. Er bildet dann lange starkglänzende Nadeln, die in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind und bei 120° sublimiren, ohne zuvor zu schmelzen. Der dabei flüssig bleibende Theil ist eine andere Modification des Aldehyds, der Paraldehyd. Bisweilen geht der Aldehyd, ohne dass man den Grund davon angeben kann, in eine andere feste Modification, in Elaldehyd über, der ebenfalls lange durchsichtige Nadeln bildet, die schon bei + 2° schmelzen, beim Erhitzen mit Kali sich nicht bräunen, und mit Ammoniak sich nicht verbinden lassen.

v. Babo setzte reines Aldehydammoniak einige Stunden lang einer Temperatur von 120° aus. Das Aldehydammoniak wird zersetzt und man findet im Rohre zwei fast gleichgrosse flüssige Schichten. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht viel Ammoniak aus der oberen Flüssigkeitsschicht, die dabei an Volum beträchtlich abnimmt.

Der vom Ammoniak möglichst befreite Rückstand enthält dagegen eine Base, welche ganz ähnliche Eigenschaften hat, wie das Acetylamin Natanson's. Sie krystallisirt nicht, sondern wird nur als eine bräunliche in Wasser lösliche Masse erhalten. Heintz und Wislicenus haben diese Base später rein dargestellt. Sie erhitzen Aldehydammoniak im Wasserbade, wobei es sich schnell gelb färbt und dabei viel Wasser und Ammoniak entweichen lässt. Es bleibt zuletzt eine in der Wärme syrupdicke, braune und bitter schmeckende Masse zurück, welche nach dem Verdampfen allen Wassers hart und brüchig, harzartig wird. Dieses ist die Base in unreinem Zustande. Zu ihrer Reindarstellung wird sie in Schwefelsäure gelöst und das schwefelsaure Salz durch starken Alkohol gefällt. Zur Befreiung von beigemengtem Ammoniaksalz wird es in Wasser gelöst und die Base durch kaustisches Kali in Gestalt brauner Flocken gefällt, die man auf dem Filtrum sammelt. Durch die alkoholische Lösung wird dann Kohlensäure geleitet, welche sich mit dem überschüssigen Kali, nicht aber mit der Base verbindet. Diese Base hat die Formel:

$$N(C_4H_3)_4O + HO$$

und wurde mit dem Namen Tetrelallylammoniumoxydhydrat belegt. (*Ber. d. Akad. d. W. zu Berlin 1858. S. 520*).

Geuther schloss 1 Aeq. Aldehyd mit 2 Aeq. wasserfreier Essigsäure $(C_4H_3O_3)_2$ in ein Rohr ein, und setzte dieses 12 Stunden lang einer Temperatur von 180° aus. Nach Verlauf dieser Zeit findet man im Rohre, neben freiem Aldehyd und freier Essigsäure, eine Verbindung von Essig-

säure mit Aldehyd. Man trennt durch fractionirtes Destilliren den über 140° siedenden Theil von den übrigen Fractionen. Diesen Theil der Flüssigkeit wäscht man mit heissem Wasser, um die noch beigemengte wasserfreie Essigsäure zu zersetzen, entwässert ihn und erhält nun eine bei 168,8° siedende Flüssigkeit, eine Verbindung der Essigsäure mit Aldehyd, die dem Essigsäureglycoläther isomer ist.

$$\overset{\text{Essigsäure-Aldehyd.}}{\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ (C_4H_3O_3)_2 \end{matrix}\right\}} \quad \text{Geuther 1858.} \quad \overset{\text{Essigsäure-Glycoläther.}}{\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ (C_4H_3O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_4.}$$

Ebenso gab das Bittermandelöl mit Essigsäureanhydrid ein in Wasser untersinkendes Oel, das mit den von C. Wicke für Essigsäurebenzoläther gehaltenen Körper identisch zu sein scheint. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI. S. 249.*)

A. Lieben leitete in Aldehyd, der durch eine Kältemischung stark abgekühlt wurde, trocknes Salzsäuregas. Die Flüssigkeit theilt sich in zwei Schichten, eine untere, welche nichts Anderes als conc. Salzsäure ist, und eine obere, die in einer Verbindung von Aldehyd mit Salzsäure besteht, nach folgender Gleichung

$$\overset{\text{Aldehyd.}}{2(C_4H_4O_2)} + 2\,HCl = C_8H_8O_2Cl_2 + H_2O_2 \quad (\text{Lieben } 1858).$$

(*Compt. rend. T. XLVI. p. 662. Centralbl. 1858. S. 523.*)

Oxydirende Körper, z. B. Salpetersäure, verwandeln die Aldehyde in Säuren, die in ihrer Zusammensetzung um ein Plus von O_2 sich von der des Aldehyds unterscheiden.

Kali verwandelt den gewöhnlichen Aldehyd in ein gelbes Harz (Aldehydharz).

Cyansäure. Leitet man den Dampf der aus erhitzter Cyanursäure sich entwickelnden Cyansäure in Aldehyd, so erhält man Trigensäure $C_8N_3H_7O_4$.

$$C_4H_4O_2 + 3. \left.\begin{matrix} C_2NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} = C_8N_3H_7O_4 + 2\,CO_2 \quad (\text{Liebig u. Wöhler}).$$

Schwefelwasserstoff in die Lösung von Aldehyd in Ammoniak geleitet liefert Thialdin (Liebig und Wöhler)

$$3\,C_4H_4O_2 + NH_3 + 4\,HS = C_{12}NH_{13}S_4 + 6\,HO.$$

Ganz ähnlich liefert Selenwasserstoff Selenaldin.

Phosphorsuperchlorid wirkt auf Aldehyde und Ketone ein. Behandelt man das Aceton $C_6H_6O_2$ mit Phosphorsuperchlorid, so verhält es sich ganz wie eine Verbindung von Aldehyd mit Methyl. Die Aldehyde tauschen, wenn sie mit Phosphorsuperchlorid behandelt werden, bekanntlich ihren Sauerstoff gegen Chlor aus (s. S. 69).

Das Bittermandelöl liefert Chlorbenzol $C_{14}H_6O_2$ (Cahours).

Das Aldehyd liefert Chloraldehyd $C_4H_4Cl_2$ (Wurtz).

Das Aceton liefert ähnlich die gechlorte Verbindung $C_4H_3(C_2H_3)Cl_2$ Friedel (*Compt. rend. T. XLV. p. 1013*).

Beim Nitriren liefert das Bittermandelöl das Nitrobittermandelöl $C_{14}H_5(NO_4)O_2$ (Bertagnini).

Ammoniak verwandelt das Bittermandelöl in Hydrobenzamid $C_{42}H_{18}N_2$.

$$3\,C_{14}H_6O_2 + 2\,NH_3 = C_{42}H_{18}N_2 + 6\,HO.$$

Das Hydrobenzamid setzt sich bisweilen in einen damit isomeren Körper, das Amarin, um.

Harnstoff und Bittermandelöl bilden, wenn man das Gemenge derselben auf fast 100° erhitzt

das Benzoylureid $C_{50}H_{28}N_8O_8 = 3\,C_{14}H_6O_2 + 4\,C_2H_4N_2O_2 - 6\,HO$. (Laurent u. Gerhardt.)

Anilin und Bittermandelöl liefern

Benzoylanilid $C_{26}H_{11}N = C_{14}H_6O_2 + C_{12}H_7N - 2HO$.

Blausäure und Bittermandelöl verbinden sich direct mit einander. Das blausäurehaltige Bittermandelöl liefert, wenn man es mit Ammoniak behandelt, Producte, deren Zusammensetzung die von Bittermandelöl, Blausäure und Ammoniak — Wasser ist.

Schwefelkohlenstoff. Mischt man Bittermandelöl mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, so bilden sich zwei Schichten, von denen die untere bald zu Krystallen erstarrt. Diese sind Schwefelcyanbittermandelöl $C_{16}H_5NS_2$.

VII. CAPITEL.

STICKSTOFFHALTIGE VERBINDUNGEN.

Man darf wohl mit vollem Rechte behaupten, dass alle stickstoffhaltige Materie des Pflanzenreichs und mittelbar auch die des Thierreichs durch Reaction der Salpetersäure und des Ammoniaks auf stickstofflose Substanzen gebildet werde. Die Pflanze ist fähig, salpetersaure Salze und Ammoniakverbindungen dem Boden zu entziehen, diese in den Kreis des Stoffwechsels einzuführen, dessen Actionen aus diesen einfachsten stickstoffhaltigen Verbindungen neue complicirtere Verbindungen erzeugen, welche, ganz abgesehen von den morphologischen Zuständen, in denen wir sie vorfinden, zum Theil als ganz allgemein nothwendige nähere Bestandtheile des Pflanzenkörpers, zum Theil als zufällige Ueberreste mehr oder weniger zahlreich eingetretener und abgeänderter Reactionen betrachtet werden müssen.

Da das Thierreich durch das Pflanzenreich ernährt wird, so stammt die Substanz des Thierkörpers aus dem Pflanzenreiche her, und es kann folglich auch die Behauptung, der Stickstoff der Materie des Thierkörpers stamme vom Ammoniak der Salpetersäure ab, gerechtfertigt werden, und da bei der natürlichen Auflösung der Organismen der Stickstoff in Form von Ammoniak wieder aus jenen complicirten Verbindungen austritt und das Ammoniak im porösen Erdreiche zu Salpetersäure sich oxydirt, so scheinen diese beiden Formen durch alle Generationen der Thier- und Pflanzenkörper im steten Kreislaufe periodischer Synthesen und Analysen fungirende chemische Factoren zu sein.

Die Anzahl der stickstoffhaltigen Körper, welche Erzeugnisse der Natur sind, ist beträchtlich, nicht minder aber die der vom Chemiker willkürlich darstellbaren Verbindungen. Hinsichtlich der letzteren sind Ammoniak und Salpetersäure als Mittel, um stickstofflose Körper in stickstoffhaltige zu verwandeln, gleich wichtig, indessen scheint es uns am geeignetsten, hier sogleich drei Körper mit einander an die Spitze der stickstoffhaltigen Körper zu stellen, nämlich:

Ammoniak $\left.\begin{matrix}H\\NH_2\end{matrix}\right\}$ Cyan $\left.\begin{matrix}H\\NC_2\end{matrix}\right\}$ und Salpetersäure NHO_6, welche zusammen alle 4 Hauptelemente, aus denen die Organismen bestehen, enthalten, und uns folglich die Mittel bieten, Stickstoff, Stickstoff + Wasserstoff, Stickstoff + Sauerstoff und endlich Stickstoff + Kohlenstoff mit anderen Elementengruppen in chemische Verbindungen zu bringen. Diese drei Grundformen stickstoffhaltiger Körper sollen hier zunächst specieller besprochen werden.

1) Die Salpetersäure.

Diese Säure führt das Radical NO_4, ihre Formel ist $\left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Bei der Einwirkung auf oxydirbare Körper wird sie leicht zersetzt, indem sie in $HO + NO_2$ Stickoxydgas zerfällt und O_3 an jene Körper abtritt. Sie hat ein Anhydrid $\left.\begin{matrix}NO_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$, das 1849 von Deville durch Zersetzung des salpetersauren Silbers in einem Strome von Chlor erhalten wurde, dessen Verhalten bei Reactionen auf andere Körper aber noch wenig geprüft worden ist.

Die Salpetersäure, indem sie auf Verbindungen organischer Radicale einwirkt, bedingt sehr häufig die Oxydation je eines Aeq. Wasserstoff in jenen Verbindungen gegen jedes Aeq. NHO_6. Nach erfolgter Oxydation tritt die entstandene Gruppe $HO = \frac{1}{2}\, H_2O_2$ mit der in der Salpetersäure selbst enthaltenen gleichen Gruppe zu einem Aeq. Wasser $= H_2O_2$ zusammen, welches Aeq. ausgeschieden wird, während die Residua von der Säure und dem angegriffenen Körper sich verbinden, z. B.

$$\underset{\text{Benzoesäure.}}{\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2} + \left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Nitrobenzoesäure.}}{\left.\begin{matrix}C_{14}(H_4NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Das Radical NO_4 tritt dabei entweder für Wasserstoff des Radicals in die stickstofflose Verbindung ein, so wie die vorstehende Gleichung es ausdrückt, oder auch in anderen Fällen für ein typisches H, wozu folgende Gleichungen ein Paar Beispiele liefern.

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Weingeist.}}{\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2} + \left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Salpetersäureäther.}}{\left.\begin{matrix}NO_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Aethylwasserstoff.}}{\left.\begin{matrix}H\\C_4H_5\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Salpetrigsäureäther.}}{\left.\begin{matrix}NO_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

$$\text{III.}\quad \underset{\text{Phenylhydrür.}}{\left.\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Nitrophenyl.}}{\left.\begin{matrix}NO_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die Gleichung III. ist ein Beispiel von jener Reaction, für den Fall, wo ein freies Hydrür, mit Salpetersäure behandelt, eine Nitroverbindung liefert, die als der Salpetrigsäureäther eines Alkohols vom Wasserstofftypus angesehen und aus diesem thatsächlich erhalten werden kann.

Die Gleichung II. drückt nur die eine Hälfte der Reaction der Sal-

petersäure auf Weingeist aus. Wirkt nämlich Salpetersäure auf die einatomigen Alkohole vom Wassertypus ein, so erzeugt sie keineswegs leicht den Salpetersäureäther vom Wassertypus H_2O_2, sondern viel leichter den Salpetersäureäther vom Wasserstofftypus HH, indem nämlich ein Theil des Alkohols in Aethylwasserstoff und Sauerstoff zerfällt und dieser Sauerstoff auf einen anderen Theil des vorhandenen Alkohols oxydirend wirkt.

Weingeist. Aethylwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} NO_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} + (O_2) + \left.\begin{matrix} NO_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Aethylwasserstoff. Salpetrigsäureäther.

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} + (O_2) + \left.\begin{matrix} NO_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} NO_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + (O_2).$$

Nach dieser Vorstellung besteht der Unterschied eines salpetersauren Salzes von einem salpetrigsauren keineswegs in dem Gehalte zweier verschiedener Radicale NO_4 für Salpetersäure und NO_2 für salpetrige Säure, beide Säuren haben dasselbe Radical, d. h. es ist nur eine einzige Stickstoffsauerstoffsäure vorhanden, deren Radical, ebenso wie Chlor, sowohl Verbindungen vom Typus HH wie vom Typus HHO_2 bildet.

Salzsäure.	Unterchlorige Säure.	Salpetrige Säure.	Salpetersäure.
$\left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} NO_4 \\ H \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} NO_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$

Will man die salpetrige Säure als eine besondere Säure ansehen, so ist ihre Formel $\left.\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Dass die salpetrigsauren Salze die oben erläuterte Constitution haben können, hat H. Kopp (*Jahresber. 1856. S. 23 u. 745*) dargelegt. Derselbe fand, dass das Atomvolum des Salpetrigsäureäthers dann mit dem gefundenen übereinstimmend nach den in §. 19 u. 20 (S. 14) gegebenen Regeln sich berechnet, wenn man den ganzen Sauerstoff in das Radical einschreibt.

Ich will nun noch darauf hinweisen, dass diese Annahme auch ganz gut im Einklange steht mit den Eigenschaften einiger der der salzbildenden salpetrigen Säure nahe stehenden Verbindungen.

Fragt man nämlich zuerst nach dem Anhydride der salpetrigen Säure, so kann dieses bei der Annahme, die salpetrige Säure habe das Radical NO_4, nicht NO_3 oder N_2O_6 sein, es muss vielmehr die Formel

Typus.	Salpetrigsäureanhydrid.
$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} NO_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right\} = 2\ NO_4$ haben.

Demnach wäre die sogenannte Untersalpetersäure das Anhydrid der salpetrigen Säure, und die gegenwärtig mit dem Namen salpetrige Säure belegte Verbindung stände mit der salzbildenden salpetrigen Säure in keiner näheren Beziehung. In der That entspricht das Atomvolum der gasförmigen Untersalpetersäure obiger Formel (Kopp).

Das zu einer blauen Flüssigkeit condensirbare Gas, das man salpetrige Säure nennt, wäre vielmehr

$$\left.\begin{matrix} \text{Stickoxyd-} & NO_2 \\ \text{Salpetrige Säure} & NO_4 \end{matrix}\right\} = 2\ NO_3$$

und es zeigt sich nun auch wirklich, dass, wenn diese sogenannte salpetrige Säure in Wasser gelöst wird, dessen Temperatur über 0° liegt, sich sofort Stickoxyd entwickelt (Fritzsche), während die Flüssigkeit Salpetersäure gelöst enthält (Mitscherlich). Dieses entspricht recht gut einer Zersetzung nach der Gleichung

$$3.\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_4\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = 4.\ NO_2 + 2.\ \left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Es scheint hiernach am gerathensten zu sein, die salpetrige Säure dem Typus HH und die Salpetersäure ihr gegenüber dem Typus HHO_2 unterzuordnen.

Das Radical Nitryl NO_4 lässt sich auf verschiedene Weise in andere Typen einführen, dabei bedient man sich meistens der Salpetersäure. Die Operation, durch welche man diese Substitution bewirkt, nennt man gewöhnlich das Nitriren und befolgt dabei die folgenden Methoden:

1. Methode. Man behandelt den zu nitrirenden Körper entweder mit gewöhnlicher käuflicher Salpetersäure, oder mit der concentrirtesten Salpetersäure, oder mit rauchender Salpetersäure. Häufig kann dieses in offenen Gefässen geschehen, wo dieses wegen zu grosser Flüchtigkeit des Materials oder des entstehenden Productes nicht möglich ist, bringt man die zu nitrirende Substanz in eine tubulirte Retorte und giesst die Salpetersäure durch den Tubulus nach, das Abdestillirende wird in der Vorlage gesammelt und wo nöthig mehrmals in die Retorte zurückgegossen.

Die verschiedenen Substanzen verhalten sich beim Nitriren nicht gleich, manche müssen, damit nicht Entzündungen und Explosionen eintreten, bei der Behandlung mehr oder weniger stark gekühlt, andere dagegen, bevor sie sich völlig in Nitroverbindungen umwandeln, bis zum Sieden erhitzt werden. Man studirt das Verhalten, bevor man grössere Mengen des Materials in Arbeit nimmt, zuvor durch Versuche im Kleinen, die man in Probirröhrchen anstellen kann.

Zuerst bilden sich bei diesem Verfahren gewöhnlich solche Verbindungen, die nur ein einziges Mal die Gruppe NO_4 als Substitut für ein Aequivalent enthalten. Behandelt man die uninitrirten Verbindungen längere Zeit mit Salpetersäure, so gehen sie häufig in Binitro- und selbst in Trinitroverbindungen über. Diese letzteren sind daher auch die Endproducte, wenn man mit grossem Ueberschusse von Salpetersäure gearbeitet hat.

2. Methode (von Schönbein zum Nitriren der Baumwolle 1846 zuerst angewandt). Man lässt auf die zu nitrirende Substanz eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure einwirken. Die Mischungen bestehen in 2, 3, 4 Volumen Schwefelsäure und 1 Vol. der concentrirtesten Salpetersäure. Für manche Körper eignen sich auch die Mischungen von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, oder von englischer Schwefelsäure und Salpeter.

Bei diesem Verfahren erhält man Verbindungen mit der grössten Anzahl von Aequivalenten NO_4 als Substitut für Wasserstoff, nämlich Bi- und Trinitroverbindungen, entweder allein oder gemengt mit einander

und uninitrirten Verbindungen. Die Schwefelsäure wirkt dabei offenbar dadurch förderlich, dass sie den vertretbaren Wasserstoff der Substanz zur Verbindung mit Sauerstoff von NO_5 zu Wasser disponirt, der Wasserstoff tritt aus und das Residuum NO_4 an seine Stelle ein.

Beim Nitriren gehen die einatomigen Hydrüre vom Wasserstofftypus leicht in die Salpetersäureäther vom Typus HH (salpetrigsauren Aether) der darin enthaltenen Radicale über. Das Phenol $C_{12}H_5,H$ liefert Nitrophenol, das Toluol $C_{14}H_7,H$ liefert Nitrotoluol, das Naphthalin $C_{20}H_7,H$ geht in Nitronaphthalin über.

Diese Gattung von Aethern der Salpetersäure (salpetrigen Säure) werden durch reducirende Mittel (s. S. 134) sehr gewöhnlich, namentlich bei dem Zinin'schen Verfahren, so umgewandelt, dass man das entsprechende Amid erhält. Alle die Nitroverbindungen

Typus.	Nitroäthyl (Salpetrigsäureäther).	Nitrophenol.	Nitrotoluol.	Nitronaphthalin.
$\left.\begin{matrix}\alpha H\\ \beta H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\ NO_4\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ NO_4\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\ NO_4\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\ NO_4\end{matrix}\right\}$

liefern bei dergleichen Reductionen die Amidbasen:

Aethylamin.	Anilin.	Toluidin.	Naphthylamin.
$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\ NH_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ NH_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\ NH_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\ NH_2\end{matrix}\right\}$

Hier ist es also das typische βH, das beim Nitriren durch NO_4 vertreten wird und beim Amidiren als Amid an derselben Stelle stehen bleibt.

Von den einatomigen Hydrüren (Alkoholen) vom Wassertypus HHO_2 zerfallen die der Methylreihe unter Bildung secundärer Oxydationsproducte leicht in Salpetersäureäther vom Wasserstofftypus, so dass dadurch dieselben Aether entstehen, welche oben aufgezählt wurden.

Die der Phenylreihe dagegen nehmen dabei das Substitut NO_4 in ihr Radical auf. Der Phenylalkohol geht beim Nitriren über in

Nitrophenylalkohol.	Binitrophenylalkohol.	Picrinsäure, Trinitrophenylalkohol.
$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_4NO_4)\\ H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3(NO_4)_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_2(NO_4)_3\\ H\end{matrix}\right\}O_2$

und werden diese Nitroverbindungen dann reducirt, so erhält man theilweise amidirte Alkohole, die das Amid NH_2 und Nitryl NO_4 zugleich im Radicale führen, wobei dem Gesetze der paarzahligen Formeln zufolge eine ursprünglich einatomige Formel zweiatomig werden kann; so entsteht aus 2 Aeq. Binitrophenylalkohol $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3(NO_4)_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$ die Nitrophenaminsäure $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3(NH_2)_2,C_{12}H_3(NO_4)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$; aus Trinitrophenylalk. $C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$ die Picraminsäure $\left.\begin{matrix}C_{12}H_2(NO_4)_2,NH_2,\\ H\end{matrix}\right\}O_2$.

Das Amid, wo es in ein Radical eintritt, macht das Radical stets basischer. Ist das Radical sauerstofffrei, also schon an und für sich

basisch, so wird es stärker basisch. Das Nitryl macht das Radical, in das es eintritt, saurer, als es zuvor war.

Die Picrinsäure und der Dinitrophenylalkohol sind beide eigentlich Alkohole, die nun aber, weil ihr Radical durch den Eintritt von NO_4 sauerstoffhaltig geworden, und βH noch vertretbar daneben steht, als Säuren erscheinen müssen. Ebenso sind Picraminsäure und Nitrophenaminsäure, da sie NO_4 in den Radicalen und auch das βH noch enthalten, wahre Säuren geworden.

Gegenüber diesen Amiden von Alkoholen des Wassertypus, welche das Radical Amid NH_2 in ihren eignen Radicalen als Substitut für H führen, können alle die sogenannten Ammoniakbasen als solche Amide und Amine betrachtet werden, welche das Radical NH_2 an der Stelle vom typischen βH führen.

Man fingirt die den Ammoniumsalzen einbasischer Säuren entsprechenden Ammoniumalkohole, z. B.

essigsauren Ammonniak.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2 \text{ entsprechend etwa dem } \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2$$

und denkt sich die Reaction eingetreten, dass H_2 vom Ammonium mit O_2 ausserhalb des Radicals zu Wasser verbunden austreten, das Residuum ist dann

$$\text{Aethylamin } \left.\begin{matrix}C_4H_5\\NH_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2 - H_2O_2.$$

Diese Regel kann sehr allgemein zur Reproduction der Formeln von Aminen und Amiden dienen. Denn auch die Amide von Säuren lassen sich darnach ableiten, das oben zur Vergleichung mit verzeichnete essigsaure Ammoniak liefert bei gleicher Behandlung die Formel des Acetamids.

Die einbasischen Säuren vom Wassertypus HHO_2 tauschen beim Nitriren ein und zwei Aeq. des in ihren Radicalen enthaltenen Wasserstoffs gegen Nitryl NO_4 aus. Man erhält hierdurch:

a) Nitrirte Abkömmlinge, welche ausser dieser Modification im Wesentlichen keine Aenderung in ihrer Constitution erlitten haben. So z. B.

die Nitrotoluylsäure. die Nitrobenzoesäure, Binitrobenzoesäure.

$$\left.\begin{matrix}C_{16}(H_6NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \left.\begin{matrix}C_{14}H_4(NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}C_{14}H_3(NO_4)_2O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

b) Amidirte Abkömmlinge, indem man vorstehende Nitrosäuren reducirt. Diese Säuren führen das Amid im Radicale, so die

$$\left.\begin{matrix}\text{Amidobenzoesäure}\\\text{(Benzaminsäure)}\end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix}C_{14}(H_4NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = C_{14}H_7NO_4,$$

$$\text{Amidotoluylsäure } \left.\begin{matrix}C_{16}(H_6NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = C_{16}H_9NO_4.$$

Diese Arten von Amidosäuren werden häufig Amidsäuren genannt, ein Ausdruck, der bei einbasischen Säuren nicht gebraucht werden sollte, Amidsäuren sollten nur diejenigen Säuren heissen, bei denen das Amid

nicht H vom Radicale, sondern typische H vertritt, was, wenn der hierdurch entstehende Körper eine Säure bleiben soll, selbstverständlich nur bei mehrbasischen Säuren der Fall sein kann.

Die einbasischen Säuren haben nun ausser diesen Amiden (Säuren mit amidirten Radicalen) noch zwei andere Reihen von Amiden, wovon die erste den oben erwähnten Amiden vom Wasserstofftypus entspricht, bei welchen das Amid nämlich das typische βH vertritt. Diese Reihe kann man (wenn sie sich auch auf anderen Wegen darstellen lässt) von den Ammoniumsalzen der Säure ableiten, man denkt sich zuerst das Ammoniumsalz, z. B.

$$\text{Benzoesaures Ammoniak} \quad \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2$$

und fingirt, wo die Darstellung nicht thatsächlich so ist, nach der oben schon angegebenen Regel die Reaction, es treten die O_2 ausserhalb des Typus mit H_2 vom Ammonium zu Wasser zusammen, welches ausgeschieden wird, es bleibt dann

$$\text{Benzamid} \quad \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\}$$

Bei dieser Gattung von Amiden steht das NH_2 nicht im Radicale der Benzoesäure, sondern an der Stelle vom typischen βH.

Verlieren diese Amide durch ein wiederholtes Eintreten derselben Reaction nochmals H_2 vom Ammonium, so entsteht ein sogenanntes Nitril, z. B.

$$\text{Benzamid} \quad \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} - \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \overset{\text{Benzonitril.}}{\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ N \end{matrix}\right\}}$$

ein Körper also, den man als das Residuum von benzoesaurem Ammoniak minus 2. H_2O_2 ansehen kann, während das Benzamid in dem Residuum benzoesaures Ammoniak minus H_2O_2 besteht.

Die Nitrile werden von mehreren Chemikern für Cyanverbindungen gehalten.

$$\overset{\text{Benzonitril.}}{\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ N \end{matrix}\right\}} = \overset{\text{Cyanphenyl.}}{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ NC_2 \end{matrix}\right\}}$$

Diese an einatomigen Verbindungen gegebenen Beispiele mögen genügen, um den Uebergang von einer Nitroverbindung in ein Amid zu erläutern, und die hierdurch entstandenen Amide mit denen, welche auf Ammoniumsalze bezogen werden können, zu vergleichen. Für mehratomige Verbindungen hat man ganz ähnliche Verhältnisse zu erwarten.

2) Das Ammoniak.

Die Verbindungen, welche durch Reaction des Ammoniaks auf stickstofflose und stickstoffhaltige Körper entstehen, sind äusserst zahlreich und es ist daher zweckmässig, dieselben in mehrere Gruppen zu vertheilen. Die wichtigsten Gesichtspunkte, von denen man bei Aufstellung

solcher Gruppen auszugehen genöthigt wird, gewinnt man beim Ueberblick über folgende Thatsachen:

1) Existirt kein Ammoniaksalz, das wasserfreie Säure in dem gewöhnlichen Sinne + Ammoniak wäre, alle Ammoniaksalze enthalten neben den genannten beiden Componenten stets mindestens ein Aeq. Wasser und lassen sich daher als Oxydsalze des Ammoniums NH_4 ansehen. Das essigsaure Ammoniak ist nicht $C_4H_3O_3 + NH_3$, sondern $C_4H_3O_3 + NH_4O$ bei dualistischen Formeln, und bei der Anordnung der Bestandtheile nach Typen ist

$$\text{essigsaures Ammoniak} \quad \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2$$

Man ist folglich genöthigt, eine Klasse von Verbindungen aufzustellen, welche das Radical Ammoniak + H = NH_4 Ammonium enthalten.

2) Es existiren Verbindungen, in welchen Ammoniak — H = Amid NH_2 enthalten ist. (Amine und Amide.)

3) Es giebt Verbindungen, in welchen ein aus dem Ammoniak durch Verlust von H_2 entstandenes Radical = NH Imid angenommen werden muss (Imide).

4) Endlich giebt es Verbindungen, in welchen der Stickstoff allen Wasserstoffs beraubt stehen bleibt. (Nitrile, welche schon oben erwähnt wurden.)

Man kann nun in der That bei der Anordnung der chemischen Verbindungen nach Typen die dem Ammoniak entstammenden Körper ganz wie die stickstofflosen behandeln und sie alle als Abkömmlinge von den Typen

$$\begin{array}{cccccc} \multicolumn{3}{c}{\text{Wasserstofftypus.}} & \multicolumn{3}{c}{\text{Wassertypus.}} \\ \left.\begin{matrix}\alpha H\\ \beta H\end{matrix}\right\} & \left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\} & \left.\begin{matrix}H_3\\ H_3\end{matrix}\right\} & \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2 & \left.\begin{matrix}H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 & \left.\begin{matrix}H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}O_6 \end{array}$$

darstellen, indem man zunächst alle βH durch eine entsprechende Anzahl Aequivalente jener Stickstoffradicale ersetzt, wobei natürlich stets dem Gesetze der paarzahligen Formeln Genüge geleistet werden muss. Das Imid NH kann diesem Gesetze zufolge zweiatomig, vieratomig, sechsatomig, nicht aber ein- oder dreiatomig sein. Das Ammonium und Amid dagegen ist unpaarzahlig und kann möglicher Weise ein- oder dreiatomig sein. Bildet man die den obigen Formeln entsprechenden Amide, so erhält man die folgenden Grundreihen:

$$\begin{array}{lcccccc} & \text{A.} & \text{B.} & \text{C.} & \text{a.} & \text{b.} & \text{c.} \\ \text{I. Ammonium-reihe.} & \left.\begin{matrix}\alpha H\\ NH_4\end{matrix}\right\} & \left.\begin{matrix}H_2\\ (NH_4)_2\end{matrix}\right\} & \left.\begin{matrix}H_3\\ (NH_4)_3\end{matrix}\right\} & \left.\begin{matrix}H\\ NH_4\end{matrix}\right\}O_2 & \left.\begin{matrix}H_2\\ (NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_4 & \left.\begin{matrix}H_3\\ (NH_4)_3\end{matrix}\right\}O_6 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcccccc} & \text{A.} & \text{B.} & \text{C.} & \text{a.} & \text{b.} & \text{c.} \\ \text{II. Ammoniak-reihe.} & \left.\begin{matrix}\alpha H\\ NH_2\end{matrix}\right\} & \left.\begin{matrix}H_2\\ (NH_2)_2\end{matrix}\right\} & \left.\begin{matrix}H_3\\ (NH_2)_3\end{matrix}\right\} & \left.\begin{matrix}H\\ NH_2\end{matrix}\right\}O_2 & \left.\begin{matrix}H_2\\ (NH_2)_2\end{matrix}\right\}O_4 & \left.\begin{matrix}H_3\\ (NH_2)_3\end{matrix}\right\}O_6 \end{array}$$

Wenn in den Formeln A. B. C. der vorstehenden Ammoniumreihe vom Wasserstofftypus die αH durch Chlor, Iod oder Brom ersetzt werden, so entstehen die Ammoniumsalze, und wenn dasselbe in den Formeln

a. b. c. derselben Reihe mit Säureradicalen geschieht, so erhält man die Formeln der Ammoniumoxydsalze.

Ersetzt man in den Formeln A. B. C. der Ammoniakreihe vom Wasserstofftypus die αH durch Alkoholradicale, so entstehen Körper, die meist basische Eigenschaften haben und Amine benannt werden können. Ersetzt man die αH durch Säureradicale, so entstehen neutrale Körper, welche man durch die Benennung Amide von den vorigen unterscheiden kann.

Die Amide, die oben erwähnten Imide und Nitrile bilden regelmässige von den Ammoniumoxydsalzen a. b. c. abstammende Reihen. Durch solche Reactionen nämlich, durch welche Wasserstoff und Sauerstoff disponirt werden, sich mit einander zu Wasser zu verbinden, treten je H_2 vom Ammonium mit O_2 vom Typus, und auch mit O_2 von sauerstoffhaltigen Radicalen als Wasser aus und das Residuum ist dann ein Amid, eine Amidsäure, ein Imid oder ein Nitril. Es giebt:

das einatomige Ammoniumsalz $\left.\begin{matrix}X_{,}\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2 - 2HO = \left.\begin{matrix}X_{,}\\NH_2\end{matrix}\right\}$ ein Amid;

das zweiatomige saure Ammoniumsalz $\left.\begin{matrix}X_{,,}\\NH_4,H\end{matrix}\right\}O_4 - 2HO = \left.\begin{matrix}X_{,,}\\NH_2,H\end{matrix}\right\}O_2$ eine Amidsäure;

das zweiat. neutrale Ammoniumsalz $\left.\begin{matrix}X_{,,}\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_4 - 4HO = \left.\begin{matrix}X_{,,}\\(NH_2)_2\end{matrix}\right\}$ ein neutral. Amid;

das dreiatomige, noch zweibasis. Salz $\left.\begin{matrix}X_{,,,}\\NH_4HH\end{matrix}\right\}O_6 - 2HO = \left.\begin{matrix}X_{,,,}\\NH_2,HH\end{matrix}\right\}O_4$ eine zweibas. Amidsäure;

das dreiatomige, noch einbasische Salz $\left.\begin{matrix}X_{,,,}\\(NH_4)_2H\end{matrix}\right\}O_6 - 4HO = \left.\begin{matrix}X_{,,,}\\(NH_2)_2H\end{matrix}\right\}$ eine einbasische Amidsäure;

das dreiatomige, neutrale Salz $\left.\begin{matrix}X_{,,,}\\(NH_4)_3\end{matrix}\right\}O_6 - 6HO = \left.\begin{matrix}X_{,,,}\\(NH_2)_3\end{matrix}\right\}$ ein neutrales Amid.

Verliert ein einatomiges Ammoniumsalz ausser den beiden O_2 ausserhalb das Radicals nochmals O_2 vom Radicale X, gegen Wasserstoff des Ammoniums, so entsteht ein Nitril, z. B.

Benzoesaures Ammoniumoxyd $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2 - 4HO = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5\\(N)\end{matrix}\right\}$ Benzonitril.

Verliert ein saures zweiatomiges Ammoniumsalz alle H_4 vom Ammonium gegen O_4 vom Typus, so entsteht ein Imid, z. B.

Bernsteins. Ammoniumoxyd $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\(NH_4)H\end{matrix}\right\}O_4 - 4HO = \left.\begin{matrix}C_8H_4O_4\\(N)H\end{matrix}\right\}$ Succinimid.

Alle Körper von vorstehenden Formeln führen die Radicale Ammonium, Amid, Imid und Stickstoff (Radical?) an der Stelle von typischem H (vergl. S. 25). Die vorstehenden Typen umschliessen eine ausserordentliche Mannigfaltigkeit, welche darin begründet liegt, dass die Wasserstoffatome in dem Amide NH_2 und in dem Ammonium NH_4 ebensowohl wie die typischen αH durch Radicale und zwar sowohl positive wie negative vertreten werden können.

Der Typus für das einatomige Ammoniumoxydhydrat (der Körper, den diese Formel ausdrückt, existirt nicht im freien Zustande) enthält

schon 5 Atome Wasserstoff, welche nun durch jede beliebige Combination positiver wie negativer Radicale, ein-, zwei- und dreiatomiger ersetzt werden können, wobei natürlich die Regel gültig bleibt, dass die Summe der Substitutionsäquivalente = 5 ist. Diese Summe kann aber erzeugt werden auf folgende Arten

$$H + R_{,}R_{,}R_{,}R_{,} \;.\; H + R_{,,}R_{,,} \;.\; H + R_{,}R_{,,,}$$
$$X + R_{,}R_{,}R_{,}R_{,} \;.\; X + R_{,,}R_{,,} \;.\; X + R_{,}R_{,,,}$$

und ferner können für $R_{,}R_{,,}R_{,,,}$ auch $X_{,}X_{,,}X_{,,,}$ unter den nach dem +Zeichen geschriebenen 4 Wasserstoffvertretern im Ammonium erscheinen. $R_{,}$ bedeutet hier wie schon oben (S. 205) ein einatomiges, $R_{,,}$ ein zweiatomiges, $R_{,,,}$ ein dreiatomiges positives Radical und X ein einatomiges, $X_{,,}$ ein zweiatomiges, $X_{,,,}$ ein dreiatomiges negatives Radical.

Dasselbe gilt nun für die Ammoniakreihe; schon in dem einatomigen Ammoniak sind drei Aeq. Wasserstoff ersetzbar und es giebt also dieses allein schon drei verschiedene Reihen von Substitutionsproducten.

A. W. Hofmann, der die Chemie der stickstoffhaltigen und der diesen verwandten Basen ganz speciell bearbeitete, und durch dessen Leistungen dieser Zweig der allgemeinen Chemie sich in bewunderungswürdiger Weise entfaltete, unterschied zuerst (s. *Philos. Transact. 1850. I. p. 93. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV. S. 117. 1850. Quarterly Journ. of the Chem. Soc. 1858. Vol. XI. p. 252*) die folgenden Klassen der aus dem einatomigen Ammoniak entspringenden Basen:

I. Ammoniak $N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$

II. Amidbasen, primäre Amine $N\left\{\begin{matrix}R_{,}\\H\\H\end{matrix}\right.$; Ammoniak, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt worden ist.

III. Imidbasen, secundäre Amine, $N\left\{\begin{matrix}R_{,}\\R_{,}\\H\end{matrix}\right.$ Ammoniak, in welchem zwei Aeq. Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt worden sind.

IV. Nitrilbasen, tertiäre Amine, $N\left\{\begin{matrix}R_{,}\\R_{,}\\R_{,}\end{matrix}\right.$ oder $N\left\{\begin{matrix}R_{,,}\\R_{,}\end{matrix}\right.$ Ammoniak, in welchem alle drei H durch Alkoholradicale ersetzt sind.

Behandelt man die Nitrilbasen mit den Iodiden der Alkoholradicale, z. B. mit Iodäthyl, so gehen sie in

V. Ammoniumbasen über, deren Chlorverbindungen sich durch die folgenden Formeln I. und deren Oxydhydrate sich durch die Formeln II. darstellen lassen.

I. II.

$$N\begin{cases}Cl\\R_,\\R_,\\R_,\\R_,\end{cases}\quad N\begin{cases}Cl\\R_,\\R_{,,}\\R_,\end{cases}\quad N\begin{cases}Cl\\R_{,,}\\R_{,,}\end{cases}\qquad N\left.\begin{cases}H\\R_,\\R_,\\R_,\\R_,\end{cases}\right\}O_2\quad N\left.\begin{cases}H\\R_,\\R_{,,}\\R_,\end{cases}\right\}O_2\quad N\left.\begin{cases}H\\R_{,,}\\R_{,,}\end{cases}\right\}O_2$$

Später, nachdem durch die Arbeiten Berthelot's über das Glycerin und Wurtz's über die Glycole die Begriffe von ein-, zwei- und dreiatomigen Radicalen sich feststellten, wurden die Chemiker natürlich allgemein zur Annahme mehratomiger Amide und Amine genöthigt und Hofmann nannte dann alle Amine von vorstehenden Formeln Monamine. Die aus den zweiatomigen Typen sich ableitenden Diamine und die von dreiatomigen stammenden Triamine.

Es bedarf wohl hier nicht einer weiteren Ausführung der Substitution und weiteren Entwicklung der allgemeinen Formeln der Diamine und Triamine, da es nur eine Wiederholung des Vorstehenden mit Verdoppelung und Verdreifachung der dabei gebrauchten Zeichen sein würde; es mag nur darauf hingewiesen werden, dass in einem

$$\text{Diamine } N_2\begin{cases}H_2\\H_2\\H_2\end{cases}\text{ und Triamine } N_3\begin{cases}H_3\\H_3\\H_3\end{cases}$$

einatomige und mehratomige positive wie negative Radicale so erscheinen können, dass die Summe aller neben N_2 in einem Diamine stehenden Aequivalente = 6 und ähnlich die Summe aller neben N_3 in einem Triamine stehenden Aequivalente = 9 ist, wobei natürlich ein dreiatomiges Radical 3, ein zweiatomiges 2, und ein einatomiges Radical 1 zählt.

Dasselbe gilt dann für die Diammonium- und Triammoniumtypen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass es Körper von noch höheren Typen, nämlich Tetramine und Tetrammoniumbasen giebt. Die allgemeinen Typen der Diammonium- und Triammoniumbasen sind aufgelöst folgende:

$$N_2\begin{cases}H_2\\H_2\\H_2\\H_2\end{cases}\quad N_2\left.\begin{cases}H_2\\H_2\\H_2\\H_2\\H_2\end{cases}\right\}O_4\quad N_3\begin{cases}H_3\\H_3\\H_3\\H_3\end{cases}\quad N_3\left.\begin{cases}H_3\\H_3\\H_3\\H_3\\H_3\end{cases}\right\}O_6.$$

3) Das Cyan.

Das Cyan kann man bei Substitutionen ganz ähnlich wie das Amid behandeln, seine Formel NC_2 ist der des Amids NH_2 ähnlich gebildet. Da es sauerstofffrei ist, so ist es dem einmal befolgten Systeme gemäss unter die positiven Radicale aufgenommen, obschon man es ebensogut mit dem Chlor, Iod und Brom vergleichen und diesen anreihen kann.

Die Cyansäure muss, will man einmal allen Säuren zusammengesetzter Radicale sauerstoffhaltige Radicale zuertheilen, $\left.\begin{matrix}NC_2O_2\\H\end{matrix}\right\}$ geschrieben werden, indem man also NC_2O_2 für das Radical der Cyansäure

annimmt. Diese Annahme verstösst gegen die (S. 14 §. 19) aufgestellte, auf das Atomvolum des innerhalb und ausserhalb des Radicals stehenden Sauerstoffs bezügliche Regel.

In den Cyanverbindungen hat, wie H. Kopp (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C. S. 19*) nachweist, 1) die Gruppe C_2N das Atomvolum $= 28$ und 2) der Stickstoff N in den flüchtigen Basen, z. B. Ammoniak, das Atomvolum $= 2{,}3$, und 3) in den Nitroverbindungen hat NO_4 das Atomvolum $= 33$. Unter diesen Voraussetzungen zeigen sich die Regelmässigkeiten des Atomvolums bei der Cyansäure nur unter der Bedingung, dass man sie dem Wassertypus zuschreibt, man hat dann z. B. für

$$\text{cyansaures Methyloxyd} \left.\begin{matrix} NC_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2 =$$

$$\begin{aligned} NC_2 &= 28 &&= 1.28 \\ C_2 &= 11{,}0 &&= 2.5{,}5 \\ H_3 &= 16{,}5 &&= 3.5{,}5 \\ O_2 &= 7{,}8 &&= 2.3{,}9 \\ \hline & \;\; 63{,}3 \end{aligned}$$

Das beobachtete Atomvolum des Cyansäuremethyläthers liegt dieser Zahl (63,3) nahe.

Indessen ist man schon bei der Vergleichung der Atomvolume dreier Gruppen von Stickstoffverbindungen genöthigt, dem Stickstoffe drei verschiedene specifische Volume zuzuschreiben, je nachdem er in einer Cyanverbindung, einer flüchtigen Base oder in Nitryl und nitrylirten Körpern enthalten ist, wenn man die Atomvolume von Kohlenstoff und Wasserstoff nicht verändern will.

Man stösst demnach hier auf einen zweifelhaften Punkt, über den man bis jetzt nicht mit Sicherheit entscheiden kann: ist das Atomvolum maassgebend, so muss die Cyansäure dem Wassertypus untergeordnet werden, und es giebt dann im Cyan ein sauertofffreies säurebildendes Radical.

Sollten die Atomvolume indessen eine solche Bedeutung nicht haben, so läge kein Grund vor, der Cyansäure wegen eine Ausnahme zu machen. Bei dem gegenwärtigen Zustande der Chemie ist es wohl gerathen, dergleichen Regelmässigkeiten, wie die Atomvolume sie zeigen, nicht gering zu schätzen, allein es ist bei den ersten Schritten, die bis jetzt in der physikalischen Chemie gethan worden sind, auch ebenso empfehlenswerth, zu beachten, dass die aufgestellten Regeln noch Ausnahmen haben können. Wenn man nicht schon gefunden hätte, dass das Wasser unter $+ 4^0$ sich wieder ausdehnt, so würde man den Ausspruch, dass die Körper mit abnehmender Temperatur dichter werden, für ein Naturgesetz halten, das natürlicher Weise keine Ausnahme haben kann, während wir denselben factisch doch nur als eine Regel mit Ausnahmen ansehen müssen. So kann es sich auch bei anderen Regelmässigkeiten verhalten.

Zur Erzeugung stickstoffhaltiger Körper eignet sich das Cyan und seine Verbindungen ganz vorzüglich. Die Gruppe NC_2 setzt sich leicht

in ein Kohlenstoffradical und in Amid NH_2 um, wenn andere Körper auf dieselbe einwirken. Das Cyan wirkt sowohl in freiem Zustande als in den Verbindungen

Cyansäure $\left.\begin{matrix}NC_2O_2\\H\end{matrix}\right\}$ Schwefelcyan-metalle $\left.\begin{matrix}NC_2S_2\\M\end{matrix}\right\}$ Cyansäureäther $\left.\begin{matrix}NC_2O_2\\R_,\end{matrix}\right\}$

Chlorcyan $\left.\begin{matrix}Cl_n\\(CN_2)_n\end{matrix}\right\}$ Iodcyan $\left.\begin{matrix}I_n\\(NC_2)_n\end{matrix}\right\}$ Blausäure $\left.\begin{matrix}H\\NC_2\end{matrix}\right\}$ Cyanäther $\left.\begin{matrix}R_,\\NC_2\end{matrix}\right\}$

auf andere Körper vom Wasserstoff und Wassertypus ein; mehrere der in vorstehenden allgemeinen Formeln angedeuteten Verbindungen erleiden durch einfache Reactionen, z. B. durch erhöhte Temperatur, interessante Molecularumsetzungen und ebenso wie aus dem Ammoniak ganze Reihen von Amiden, Imiden, Aminen und Ammoniumbasen entspringen, welche oben besonders hervorgehoben wurden, sind auch hier einige Reihen vor den übrigen Verbindungen, welche das Cyan hervorrufen kann, auszuzeichnen; es sind dies folgende.

1) Die Blausäure giebt mit den meisten Oxyden, die ihr entsprechenden Salze, deren Formeln man durch Ersetzen des αH in ihrer eignen Formel erhält. Unter diesen Salzen ist das Cyankalium und Cyanquecksilber wiederum zur Darstellung anderer Cyanverbindungen sehr brauchbar.

2) Die Cyansäure und ihre Salze. Die Cyansäure wirkt auf manche Körper, so z. B. auf Aldehyde, direct ein. Ganz besondere Beachtung aber verdienen ihre Salze mit Ammoniak und den aus dem Ammoniak abgeleiteten Basen. Diese setzen sich nämlich bei gelinder Wärme in Diamine um.

Das Cyansäure-Ammonium setzt sich, wenn man seine Lösung eindunstet, in Harnstoff um:

Cyans. Ammonium. Harnstoff.

$$\left.\begin{matrix}NC_2O_2\\NH_4\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)_{,,}\\N_2\begin{cases}H_2\\H_2\end{cases}\end{matrix}\right\}$$ Wöhler 1828.

Das Cyansäure-Methyl $\left.\begin{matrix}NC_2O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$ giebt, wenn es mit siedender Kalilauge destillirt wird, Methylamin:

Cyansäure-Methyl. Methylamin.

$$\left.\begin{matrix}NC_2O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\} + 2.\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\NH_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_4.$$ Wurtz 1849.

Das Methylamin liefert dann weiter, wenn man es mit Cyansäure sättigt, cyansaures Methylammonium und die eingedunstete Lösung dann den Methylharnstoff.

Cyansäure-Methylamon. Methylharnstoff.

$$\left.\begin{matrix}NC_2O_2\\N\begin{cases}C_2H_3\\H,H_2\end{cases}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)_{,,}\\N_2\begin{cases}C_2H_3,H\\H_2\end{cases}\end{matrix}\right\}$$ Wurtz 1849.

Die obige Darstellung des Harnstoffs von Wöhler war der erste Fall, wo ein vom Organismus erzeugter Körper künstlich dargestellt wurde.

Das Methylamin und Aethylamin waren die ersten Amine der Radicale der Methylreihe, welche künstlich erzeugt wurden; später, 1850, stellte HOFMANN dieselben durch Behandeln des Ammoniaks mit den Iodverbindungen der Alkoholradicale dar, und nach diesem Verfahren sind seit der Zeit eine grosse Anzahl von dergleichen Aminen dargestellt worden.

Der erste zusammengesetze Harnstoff, der Phenylharnstoff, ist von CHANCEL (1847 und 1848) zwar auf einem anderen Wege, nämlich durch Behandeln des Nitrobenzamids mit Schwefelammonium

$$C_{14}H_6N_2O_6 + 6\,HS = N_2\left\{\begin{matrix}(C_2O_2)_{,,}\\ C_{12}H_5,H\\ H_2\end{matrix}\right\} \text{Phenylharnstoff} + S_6 + 4\,HO.$$

dargestellt worden, allein das oben von WÖHLER zuerst angewandte Verfahren hat sich später auf die zusammengesetzten Ammoniake, wie Methylamin, Aethylamin, Amylamin, allgemein anwenden lassen, und es wurden der Methyl- und Aethylharnstoff danach von WURTZ, unmittelbar nachdem er das Methylamin und Aethylamin entdeckt hatte, gewonnen.

Ammoniak und cyansaure Aether liefern

$$NH_3 + \left.\begin{matrix}NC_2O_2\\ C_2H_3\end{matrix}\right\} = N_2\left\{\begin{matrix}(C_2O_2)_{,,}\\ C_2H_3,H\\ H_2\end{matrix}\right\} \text{Methylaminharnstoff (WURTZ 1848).}$$

$$NH_3 + \left.\begin{matrix}NC_2O_2\\ C_4H_5\end{matrix}\right\} = N_2\left\{\begin{matrix}(C_2O_2)_{,,}\\ C_4H_5,H\\ H_2\end{matrix}\right\} \text{Aethylaminharnstoff (WURTZ 1848).}$$

$$NH_3 + \left.\begin{matrix}NC_2O_2\\ C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\} = N_2\left\{\begin{matrix}(C_2O_2)_{,,}\\ C_{10}H_{11},H\\ H_2\end{matrix}\right\} \text{Amylaminharnstoff (WURTZ 1848).}$$

Senföl.

$$NH_3 + \left.\begin{matrix}NC_2S_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} = N_2\left\{\begin{matrix}(C_2S_2)_{,,}\\ C_6H_5,H\\ H_2\end{matrix}\right\} \text{Thiosinamin (DUMAS u. PELOUZE 1834).}$$

Aus der Mischung von schwefelsaurem Anilin und cyansaurem Kali scheidet sich aus

$$\text{Anilinharnstoff } C_{14}H_8N_2O_2 = N_2\left\{\begin{matrix}(C_2O_2)_{,,}\\ C_{12}H_5,H\\ H_2\end{matrix}\right.$$

Cyansäuredampf in Anilin geleitet giebt gleichfalls den Anilinharnstoff, Carbanilid $C_{14}H_8N_2O_2$.

3) Der Schwefelcyanwasserstoff und dessen Salze stehen zur Cyansäure in dem Verhältnisse wie der Schwefelwasserstoff zu Wasser. Das Schwefelcyankalium liefert bei der Destillation mit Iodpropylen Senföl.

$$C_6H_5I + \left.\begin{matrix}NC_2S_2\\ K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}NC_2S_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}I\\ K\end{matrix}\right\} \text{ ZININ 1855.}$$

4) Die Schwefelcyanverbindungen der Alkoholradicale, wie Schwefelcyanallyl, Schwefelcyanphenyl, setzen sich mit anderen Verbindungen vom Ammoniaktypus in Diamine, Harnstoffe um (A. W. HOFMANN, *Compt. rend. T. XLVII. p. 1014*).

Auf diesem Wege stellte HOFMANN zuerst die merkwürdigen Diamine dar, in welchen von den N_2 in dem

$$\text{Typus } N_2\left\{\begin{matrix}\alpha H_2\\ \beta H_2\\ \gamma H_2\end{matrix}\right.$$

das eine durch Phosphor, Arsen, Antimon vertreten ist. Es gab nämlich

$$\text{Triäthylphosphin } P\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\ C_4H_5\\ C_4H_5\end{matrix}\right. + \overset{\text{Schwefelcyanphenyl.}}{\left.\begin{matrix}NC_2S_2\\ C_{12}H_5\end{matrix}\right\}} = \overset{\text{Harnstoffspecies.}}{PN\left\{\begin{matrix}(C_2S_2)_{\prime\prime}\\ (C_4H_5)_2\\ C_4H_5,C_{12}H_5\end{matrix}\right\}} \quad \text{HOFMANN 1858,}$$

also einen Harnstoff, worin O_2 durch S_2, αH_2 durch Sulphocarbonyl C_2S_2, βH_2 durch zwei Aeq. Aethyl $(C_4H_5)_2$ und γH_2 durch ein Aeq. Aethyl + 1 Aeq. Phenyl vertreten sind. Es gab ferner:

$$\text{Triäthylphosphin } P\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\ C_4H_5\\ C_4H_5\end{matrix}\right. + \overset{\text{Schwefelcyanallyl. Senföl.}}{\left.\begin{matrix}NC_2S_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}} = \overset{\text{Harnstoffspecies.}}{PN\left\{\begin{matrix}(C_2S_2)_{\prime\prime}\\ (C_4H_5)_2\\ C_4H_5,C_6H_5\end{matrix}\right.}$$

Behandelt man jenen neuen zusammengesetzten mit Schwefelcyanphenyl dargestellten Harnstoff dann mit Iodmethyl, so geht

$$\text{er in die Iodphosphoniumbase } NP\left\{\begin{matrix}(C_2S_2)_{\prime\prime}\\ C_{12}H_5,C_4H_5\\ (C_4H_5)_2\\ C_2H_3,I\end{matrix}\right\} = C_{26}H_{20}NPS_2,C_2H_3I$$

über. Diese mit Silberoxyd behandelt, liefert dann das Oxydhydrat des

$$\text{Diamin-Phosphoniums } NP\left\{\begin{matrix}(C_2S_2)_{\prime\prime}\\ C_2H_3,H\\ (C_4H_5)_3C_{12}H_5\end{matrix}\right\}O_2$$

Das Schwefelcyanphenyl wirkt ähnlich auf Triäthylarsin ein und dabei entstehen den vorigen ähnliche Verbindungen, Arsen-Stickstoff-Diamine, deren Formel offenbar

$$NAs\left\{\begin{matrix}R_{\prime\prime}\\ R,R_{\prime}\\ R,R_{\prime}\end{matrix}\right\} \text{ entsprechend dem Typus } N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right.$$

sein wird. (A. W. HOFMANN, *Compt. rend. T. XLVII. p 1014.*)

Die Stickstoffbasen schliessen sich an die Phosphorbasen (S. 90), an die Arsenbasen (S. 94) und Antimonbasen (S. 98 und 99) an. Unter diesen sogenannten metallhaltigen Basen finden sich auch solche, die den Oxyden vom Wassertypus (s. oben Ammoniakreihe II. a. b. c.) entsprechen. Betrachtet man nämlich das Kakodyl dem Amid entsprechend

$$\text{Amid } N\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}, \text{ Kakodyl } As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\ C_2H_3\end{matrix}\right\},$$

$$\text{so ist Kakodyloxyd } \left.\begin{matrix}As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\ C_2H_3\end{matrix}\right.\\ As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\ C_2H_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O_2.$$

Nach diesen Vorbemerkungen über die Hauptreihen, welche aus der Salpetersäure, dem Ammoniak und aus dem Cyan durch Einwirkung dieser Körper auf stickstofflose Körper entspringen, sollen nun die in den Capiteln IV und V enthaltenen stickstofflosen Verbindungen in derselben Ordnung, wie sie in diesen Capiteln aufgeführt worden sind, bezüglich der Darstellung der aus ihnen zu erhaltenden stickstoffhaltigen Körper in Betracht gezogen worden.

TYPUS $\left.\begin{matrix} H_n \\ H_n \end{matrix}\right\}$.

I. ABSCHNITT. DIE SÄUREN UND SALZE VOM WASSERSTOFFTYPUS.

A. Die einatomigen Säuren vom Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$.

Mit Salpetersäure geben nur einige dieser Säuren nitrirte Verbindungen. Die Salzsäure mischt sich mit Salpetersäure zu sogenanntem Königswasser. Die Gase, welche beim Erhitzen des letzteren im Wasserbade sich entwickeln, enthalten Chlor und nach Gay-Lussac die Chloruntersalpetersäure NO_2Cl_2 und chlorsalpetrige Säure NO_2Cl. Aus Iod- und Bromwasserstoff macht Salpetersäure Iod und Brom frei.

Mit Ammoniak geben alle einatomigen Säuren vom Wasserstofftypus Ammoniaksalze, so entstehen Iodammonium, Chlor- und Bromammonium.

Das freie Cyan hat auf die Säuren vom Wasserstofftypus keine besondere Wirkung, die Cyanmetalle werden dadurch unter Freiwerden von Blausäure zerlegt.

Mit Cyansäure verbindet sich z. B. die Salzsäure zu einer eigenthümlichen Verbindung:

$$\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} NC_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} NC_2O_2,Cl \\ H,H \end{matrix}\right\} \text{ oder vielleicht } \left.\begin{matrix} C_2(NH_2)O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

wenn man über trocknes cyansaures Kali trockne Salzsäure leitet (Wöhler).

B. Die einatomigen Salze vom Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$.

Bei der Behandlung der Salze vom Wasserstofftypus mit den nitrogenirenden Körpern: Salpetersäure, salpetriger Säure, Ammoniak, Cyanverbindungen und cyansauren Verbindungen werden in den meisten Fällen Reactionen dieser letzteren Körper auf die Bestandtheile jener Salze hervorgerufen. Diese Reactionen sind zum Theil einfache Umsetzungen, welche nach den gewöhnlichsten Regeln der Wechselzersetzungen vorausbestimmt werden können, wobei nämlich das stärker negative Säureradical von der stärkeren Base wieder aufgenommen wird, während das schwächer negative mit der schwächeren Base zu

einem Salze zusammentritt, zum Theil sind diese Reactionen Zersetzungen, zum Theil endlich Substitutionen im engeren Sinne, bei denen bald die typenbedingenden Elemente, bald die in den Radicalen vorhandenen vertretbaren durch Stickstoffradicale ersetzt werden.

Unter den oben genannten nitrogenirenden Körpern ist das Ammoniak durch sein Verhalten zu dieser Gruppe hervorragend, die Salpetersäure kommt hier kaum in Betracht, die Cyanverbindungen sind beachtenswerth.

Es sind nämlich gerade die Seite 159 aufgeführten Chloride, Iodide und Bromide der Metalle und Alkoholradicale, welche mit Ammoniak Amid-, Imid- und Nitrilbasen liefern.

Das Verhalten dieser Chloride, Bromide und Iodide, welche in den Jahren 1849, 1850 und später mit so vielem Erfolge, einerseits von Löwig und Schweizer und auch von Frankland zur Erzeugung der metallhaltigen Radicale, wie Stibäthyl (s. S. 97) und Zinkäthyl (S. 110), angewandt worden sind, hat A. W. Hofmann seit 1849 genauer studirt. Die ausführlichen Abhandlungen sind 1850 und später erschienen. Zu der Zeit, wo Hofmann seine ersten Mittheilungen machte, waren von Wurtz 1849 (s. oben S. 325) die beiden Amidbasen Methylamin und Aethylamin nach dem anderen daselbst angegebenen Verfahren schon entdeckt.

Den gegenwärtig vorliegenden Erfahrungen zufolge, die wir fast alle Hofmann verdanken, eignen sich zur Erzeugung der stickstoffhaltigen Basen die Iodide zusammengesetzter Radicale am besten. Die Bromide können sehr häufig mit demselben Erfolge gebraucht werden, die Chloride dagegen setzen sich nicht selten zu schwierig um. Die metallhaltigen Stickstoffbasen dagegen hat man meist aus den Chloriden der Metalle dargestellt. Die Substitution des Wasserstoffs im Ammoniak, welche bei der Reaction des Iodids eines Alkoholradicals auf das Ammoniak erfolgt, geht bei den einzelnen Iodiden nicht in ganz gleicher Weise vor sich, selbst wenn die vorhandene Menge des Iodids ausreicht, um die ganze Menge des Ammoniaks in eine Ammoniumbase umzuwandeln. Die Substitutionen, welche bei Einwirkung des Iodids eines Alkoholradicals von der Formel C_nH_{n+1},I auf Ammoniak überhaupt entstehen können, gehen, wie oben S. 322 im Grunde schon dargethan, nach folgenden Reactionen vor sich:

$$H_3N + C_nH_{n+1},I = N(C_nH_{n+1})H_2, HI$$
$$2H_3N + 2C_nH_{n+1},I = N(C_nH_{n+1})_2H, HI + H_4NI$$
$$3H_3N + 3C_nH_{n+1},I = N(C_nH_{n+1})_3, HI + 2H_4NI$$
$$4H_3N + 4C_nH_{n+1},I = N(C_nH_{n+1})_4, I + 3H_4NI$$

Alle diese Verbindungen können zu gleicher Zeit mit einander entstehen. Wenn man z. B. Iodmethyl auf Ammoniak einwirken lässt, so erhält man Iodammonium, Iodmethylammonium, Ioddimethylammonium, Iodtrimethylammonium und endlich Iodtetramethylammonium, alle zusammen, dabei aber entstehen nicht gleiche Quantitäten der einzelnen Verbindungen, sondern ungleiche und in diesem gerade angeführten Falle beträgt die des Tetramethylammoniumjodids am meisten. Behandelt man dagegen Iodäthyl mit Ammoniak, so erhält man allerdings

auch stets ein Quantum Iodäthylammonium, daneben einige höher äthylirte, und zwar besonders Ioddiäthylammonium.

Man kann nun übrigens bei der Darstellung dieser Körper systematisch verfahren und zuerst eine bestimmte Base aus dem erst erhaltenen Gemenge isoliren, und diese weiter methyliren, äthyliren oder andere Alkoholradicale in dieselben einführen.

Hat man z. B. das

$$\text{Aethylamin} \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\right\}$$

das bei der Destillation seines iodwasserstoffsauren Salzes mit Kali übergeht, für sich dargestellt, und behandelt man diese Amidbase nun nochmals mit Iodäthyl, so liefert sie das

$$\begin{matrix}\text{Iodwasserstoff-} \\ \text{Diäthylamin} \\ \text{(Ioddiäthylammonium)}\end{matrix} \quad N\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} + HI$$

und zwar entsteht dieses Salz vorzugsweise. Behandelt man die Imidbase Diäthylamin nun von Neuem mit Iodäthyl, so geht sie in die Nitrilbase:

$$\begin{matrix}\text{Iodwasserstoffsaures} \\ \text{Triäthylamin} \\ \text{(Iodtriäthylammonium)}\end{matrix} \quad N\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} + HI$$

über. Alle Basen der drei vorstehenden Ordnungen gleichen dem Ammoniak aufs Höchste, sie haben denselben oder einen ähnlichen Geruch wie Ammoniak, sind wie dieses höchst flüchtig, geben mit Platinchlorid dem Platinsalmiak und mit Goldchlorid dem Goldsalmiak analoge Doppelsalze, und verhalten sich in ihren Reactionen einander ganz ähnlich.

Die Imid- und Nitrilbasen sind von A. W. Hofmann 1850 entdeckt worden. (S. *Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV. S. 117*).

Behandelt man die Nitrilbase nochmals mit Iodäthyl, so erhält man

$$\text{Iodtetraäthylammonium} \quad N\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right. I$$

ein Salz, dessen Base nun nicht mehr flüchtig ist. Erhitzt man vorstehendes Salz, so zerlegt es sich in Triäthylamin und Iodäthyl. Mit Silberoxyd bei Gegenwart von Wasser behandelt, geht es in

$$\text{Tetraäthylammoniumoxydhydrat} \quad \left.\begin{matrix} H \\ N(C_4H_5)_4 \end{matrix}\right\} O_2$$

über. Behandelt man endlich das Tetraäthylammoniumoxydhydrat nochmals mit Iodäthyl, so findet zwar nochmals eine Reaction, aber keine Substitution und auch keine Verbindung mehr statt, es bildet sich vielmehr wieder Tetraäthylammoniumiodid und Alkohol nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} H \\ N(C_4H_5)_4 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} I \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} I \\ N(C_4H_5)_4 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Es ist also der Schluss der Substitution erreicht.

Aus der Entstehung der Tetraammoniumiodide ergiebt sich, dass man diese unter allen den übrigen am leichtesten rein erhält, denn bei

hinlänglich lange fortgesetzter Einwirkung des Iodids eines Alkoholradicals auf Ammoniak und bei gehörigem Ueberschusse an letzterem während der Reaction, müssen diese Körper allein übrig bleiben, weil alle anderen unter diesen Bedingungen in Tetrammoniumiodide übergehen.

Die Zerlegung, welche die Iodtetraammoniumbasen, und die Tetraammoniumoxydhydrate bei der Destillation erleiden, bietet dann wieder eine sichere Methode dar, die Iodtriammoniumbasen rein zu erhalten. Destillirt man z. B. Iodtetraäthylammonium oder Tetraäthylammoniumoxydhydrat, so erhält man, wie Hofmann lehrte

1) $N(C_4H_5)_4I = N(C_4H_5)_3$ Triäthylamin + C_4H_5I Iodäthyl,

2) $\left.\begin{matrix}H\\N(C_4H_5)_4\end{matrix}\right\}O_2 = N(C_4H_5)_3$ Triäthylamin + C_4H_4 Aethylen + H_2O_2.

Die erste Tetraammoniumbase (Tetraäthylammoniumoxydhydrat) entdeckte Hofmann, nachdem er 1850 die in Vorstehendem beschriebene stufenweise Vertretung des Wasserstoffs im Ammoniak bewerkstelligt hatte, im Jahre 1851. (*Phil. Transact. 1851. II. 357. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII. S. 253.*)

Die Uebersicht über die 4 Klassen der vorstehenden Basen, die man gewöhnlich in Ammoniakbasen und Ammoniumbasen zerlegt, gewinnt man am leichtesten, wenn man von den Chlor-, Iod- oder Bromverbindungen derselben ausgeht, und diese alle auf das Radical Ammonium und den Wasserstofftypus bezieht. Man hat dann

Typus $\left.\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix}\right\}$ = Ammoniumhydrür

Iodammonium $\left.\begin{matrix}I\\NH_4\end{matrix}\right\}$

Iodwasserstoff-Aethylamin $N\left\{\begin{matrix}I\\(C_4H_5)H_3\end{matrix}\right\}$

Iodwasserstoff-Diäthylamin $N\left\{\begin{matrix}I\\(C_4H_5)_2H_2\end{matrix}\right\}$

Iodwasserstoff-Triäthylamin $N\left\{\begin{matrix}I\\(C_4H_5)_3H\end{matrix}\right\}$

Iodtetraäthylammonium $N\left\{\begin{matrix}I\\(C_4H_5)_4\end{matrix}\right\}$

Typus $\left.\begin{matrix}H\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2$ = Ammoniumoxydhydrat

Tetraäthylammoniumoxydhydrat $N\left\{\begin{matrix}H\\(C_4H_5)_4\end{matrix}\right\}O_2$

Tetramethylammoniumoxydhydrat $N\left\{\begin{matrix}H\\(C_2H_3)_4\end{matrix}\right\}O_2$

Trimethyläthylammoniumoxydhydrat $N\left\{\begin{matrix}H\\(C_2H_3)_3C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$.

Die Iodide, Chloride, Bromide der Ammoniakbasen lassen sich alle von dem hypothesischen Ammoniumhydrür NH_5 ebenso ableiten, wie die Ammoniumoxydhydratbasen von dem hypothetischen Ammoniumoxydhydrate, das αH wird dabei als durch Chlor, Iod, Brom vertretbar, und die H_4 vom Ammonium werden als durch Radicale, sauerstofffreie, wie

in vorstehenden Fällen, und sauerstoffhaltige, wie unten bei den Säuren vom Wassertypus gezeigt werden soll, vertretbar angesehen.

Die mechanische Operation, durch welche jene Alkoholradicale in das Ammoniak eingeführt werden, erfordert eine Vorrichtung, durch welche die Verflüchtigung des Ammoniaks während der Reaction verhindert wird. Diese Vorrichtung kann je nach der Temperatur, bei der die Reaction eintritt, verschieden getroffen werden. Das Aethylamin z. B. erhielt Hofmann zuerst, als er Bromäthyl wochenlang auf eine wässrige Ammoniaklösung hatte einwirken lassen. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV. S. 117.*) Später (*Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. LXXVIII. S. 253*) fand er, dass Iodäthyl weit leichter als Bromäthyl auf Ammoniak und die daraus abgeleiteten Amid-, Imid- und Nitrilbasen einwirkt. Triäthylamin, das durch Kali entwässert worden, mit wasserfreiem Iodäthyl einige Tage in Berührung gelassen, bildet Iodtetraäthylammonium. Schnell und unter heftiger Einwirkung geht dieselbe Reaction vor sich, wenn man die Mischung im Wasserbade erhitzt.

Aus diesen beiden einander gegenüber gestellten Beispielen ergiebt sich zur Genüge, wie man bei dergleichen Operationen zu verfahren hat. Wo man die Reaction durch die Länge der Einwirkung und bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligen kann, schliesst man die Mischung einfacher Weise in ein Gefäss ein und überlässt sie sich selbst. Wo man höhere Temperaturen anwendet, schmilzt man sie in Glasröhren ein, wobei man die gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln zur Verhütung vor Schaden bei den hierbei möglichen Explosionen zu treffen hat. Nach vollendeter Einwirkung hat man in einem solchen Rohre, in welchem man z. B. Iodäthyl mit conc. Ammoniak im Wasserbade erwärmte, Iodäthylammonium (iodwasserstoffsaures Aethylamin) in wässriger Lösung. Durch Kali lässt sich dieses Salz in der Retorte zerlegen, es bildet sich Iodkalium, während Aethylamin überdestillirt. Aehnlich hat man in den übrigen Fällen zu verfahren.

Hat man die Absicht, die Tetraammoniumverbindungen darzustellen, so ist zu beachten, dass diese Basen nicht flüchtig sind. Schliesst man wasserfreies Triäthylamin mit Iodäthyl zusammen in ein Glasrohr ein und erhitzt im Wasserbade, so erfolgt die Umsetzung unter den Händen. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt des Rohrs. Man bricht das Rohr auf und destillirt das überschüssig angewandte und ungebunden übrig gebliebene Iodäthyl ab. Hatte man umgekehrt Triäthylamin überschüssig angewandt, so lässt sich auch dieses durch Kochen der Lösung des Inhaltes der Röhren in Wasser austreiben. Man dunstet die Lösung ein und erhält das Iodtetraäthylammonium $N(C_4H_5)_4I$.

Die Lösung dieses Iodtetraäthylammoniums in Wasser giebt mit Silbersalzen, z. B. salpetersaurem Silber, einen Niederschlag von Iodsilber, während salpetersaures Tetraäthylammoniumoxyd in Lösung bleibt, das sich durch Eindunsten der Lösung krystallisirt erhalten lässt. Ebenso liefern Silbersalze anderer Säuren die entsprechenden Tetraäthylammoniumoxydsalze und endlich erhält man, wenn die Lösung des Iodtetraäthylammoniums mit Silberoxyd digerirt wird, einen Niederschlag von

Iodsilber und eine stark kaustische Lösung des freien Tetraäthylammoniumoxydhydrats $N(C_4H_5)_4H,O_2$. (Hofmann, *Phil. Transact. 1851. II. 357. Annal. d. Chem. u. Pharm. 1851. Bd. LXXVIII. S. 253.*)

Durch Einwirkung des Cyans und Chlorcyans auf Ammoniakbasen entstehen, wie Hofmann gezeigt hat, Verbindungen derselben mit einem oder mehreren Aequivalenten Cyan. So gehen Anilin, Toluidin, Cumidin, Melanilin und Codein durch Aufnahme von Cyan in neue Basen über:

Anilin.		Cyan.		Cyananilin.	
$C_{12}H_7N$	+	C_2N	=	$C_{14}H_7N_2$	
Toluidin.		Cyan.		Cyantoluidin.	
$C_{14}H_9N$	+	C_2N	=	$C_{16}H_9N_2$	
Cumidin.		Cyan.		Cyancumidin.	
$C_{18}H_{13}N$	+	C_2N	=	$C_{20}H_{13}N_2$	
Melanilin.		Cyan.		Dicyanomelanilin.	
$C_{26}H_{13}N_3$	+	$2(C_2N)$	=	$C_{30}H_{13}N_5$	
Codein.		Cyan.		Dicyancodein.	
$C_{36}H_{21}NO$	+	$2(C_2N)$	=	$C_{40}H_{21}N_3O_6$	Anderson.

Bei Behandlung des Anilins und des Toluidins mit Chlorcyan erhielt Hofmann Melanilin

Anilin.		Chlorcyan.		Chlorwasserstoffsaures Melanilin.	
$2(C_{12}H_7N)$	+	C_2NCl	=	$C_{26}H_{13}N_3,HCl$	
Toluidin.		Chlorcyan.		Chlorwasserstoffsaures Metoluidin.	(nach
$2(C_{14}H_8N)$	+	C_2NCl	=	$C_{30}H_{17}N_3,HCl$	Wilson.)

Mehrere Basen verbinden sich mit Cyanwasserstoffsäure, indem sie in neue Basen von complicirterer Zusammensetzung übergehen, wie Fritzsche zuerst fand.

Harmalin.		Blausäure.		Hydrocyanharmalin.
$C_{26}H_{14}N_2O_2$	+	HC_2N	=	$C_{28}H_{15}N_3O_2$
Nitroharmalin.				Hydrocyannitroharmalin.
$C_{26}H_{13}N_3O_6$	+	HC_2N	=	$C_{28}H_{14}N_4O_6$

Beispiele solcher Amid-, Imid-, Nitril- und Ammoniumbasen sind folgende. Die meisten derselben sind von Hofmann dargestellt worden.

1) Amidbasen oder primäre Amine:

$$\text{Methylamin}\quad C_2H_5N = N\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Aethylamin}\quad C_4H_7N = N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Amylamin}\quad C_{10}H_{13}N = N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right.$$

Allylamin	C_6H_7N	=	$N\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}$
Phenylamin (Anilin)	$C_{12}H_7N$	=	$N\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}$
Chlorphenylamin	$C_{12}H_6ClN$	=	$N\left.\begin{matrix}C_{12}(H_4Cl)\\H\\H\end{matrix}\right\}$
Dichlorphenylamin	$C_{12}H_5Cl_2N$	=	$N\left.\begin{matrix}C_{12}(H_3Cl_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}$
Nitrophenylamin	$C_{12}H_6N_2O_4$	=	$N\left.\begin{matrix}C_{12}(H_4,NO_4)\\H\\H\end{matrix}\right\}$
Tolylamin (Toluidin)	$C_{14}H_9N$	=	$N\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}$
Naphthylamin	$C_{20}H_9N$	=	$N\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}$

2) **Imidbasen** oder secundäre Amine:

Dimethylamin	C_4H_7N	=	$N\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}$
Diäthylamin	$C_8H_{11}N$	=	$N\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}$
Diamylamin	$C_{20}H_{23}N$	=	$N\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}$
Cyanäthylamin	$C_6H_6N_2$	=	$N\left.\begin{matrix}NC_2\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}$
Aethylphenylamin	$C_{16}H_{11}N$	=	$N\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}$
Cetylphenylamin	$C_{44}H_{39}N$	=	$N\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{32}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}$
Aethyltolylamin	$C_{18}H_{13}N$	=	$N\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}$

3) **Nitrilbasen** oder tertiäre Amine:

Trimethylamin	C_6H_9N	=	$N\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$

Triäthylamin	$C_{12}H_{15}N$	$= N\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$
Triamylamin	$C_{30}H_{33}N$	$= N\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$
Methyläthylamylamin	$C_{16}H_{19}N$	$= N\left.\begin{matrix}C_2\,H_3\\C_4\,H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}$
Cyandiäthylamin	$C_{10}H_{10}N_2$	$= N\left.\begin{matrix}NC_2\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$
Methyläthylphenylamin	$C_{18}H_{13}N$	$= N\left.\begin{matrix}C_2\,H_3\\C_4\,H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}$
Dicetylphenylamin	$C_{76}H_{71}N$	$= N\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{32}H_{33}\\C_{32}H_{33}\end{matrix}\right\}$
Diäthyltolylamin	$C_{22}H_{17}N$	$= N\left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}$

4) Ammoniumoxydhydratbasen, Oxydhydrate vom

Tetramethylammonium	$C_8H_{13}NO_2$	$= \left.\begin{matrix}N(C_2H_3)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Teträthylammonium	$C_{16}H_{21}NO_2$	$= \left.\begin{matrix}N(C_4H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Tetramylammonium	$C_{40}H_{45}NO_2$	$= \left.\begin{matrix}N(C_{10}H_{11})_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Tetrallylammonium	$C_{24}H_{21}NO_2$	$= \left.\begin{matrix}N(C_6H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Methyltriäthylammonium	$C_{14}H_{19}NO_2$	$= \left.\begin{matrix}N(C_2H_3)(C_4H_5)_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$
Methyldiäthylphenylammonium	$C_{22}H_{19}NO_2$	$= N\left.\begin{matrix}(C_2H_3)(C_4H_5)_2\\(C_{12}H_5)\quad H\end{matrix}\right\}O_2$
Methyläthylamylphenyl-ammonium	$C_{28}H_{25}NO_2$	$= N\left.\begin{matrix}(C_2H_3)(C_4H_5)\\(C_{10}H_{11})(C_{12}H_5)\\H\end{matrix}\right\}O_2$

C. Die zweiatomigen Salze vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$.

Die Chloride, Iodide und Bromide zweiatomiger Metalle reagiren auf Salpetersäure, Cyan-, Cyansäure, Ammoniak und deren Verbindungen zum Theil in der Weise, dass die Erfolge nach den gewöhnlichsten Regeln der Wechselzersetzungen vorausbestimmt werden können. Das Ammoniak reagirt auf einige Verbindungen indessen ausserdem noch

auf besondere Weise (s. unten metallhaltige Stickstoffverbindungen). Zu den Chloriden, Iodiden und Bromiden zweiatomiger zusammengesetzter Radicale verhält sich das Ammoniak analog wie zu den einatomigen: so wie bei Einwirkung desselben auf letztere ein At. Wasserstoff in einem Ammoniaktypus durch ein einatomiges Radical ersetzt wird, werden bei der Behandlung des Ammoniaks und der Ammoniakbasen mit den Bromiden, Chloriden oder Iodiden zweiatomiger Radicale zwei Aeq. Wasserstoff durch ein zweiatomiges Alkoholradical ersetzt. Bisweilen aber setzt sich auch das zweiatomige Bromid in ein einatomiges um. HOFMANN erhielt (*Compt. rend. T. XLVII. p. 558*), als er Bromäthylen $C_4H_4Br_2$ mit Trimethylamin zusammenbrachte, das Trimethyl-Bromäthylen-Ammonium-Bromür,

$$N\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_4Br \end{matrix}\right. Br = NC_{10}H_{13}Br_2, \quad (C_4H_4Br \text{ ist einatomig}).$$

Das Brom ist in dieser Verbindung in zwei verschiedenen Formen enthalten. Silberlösung fällt daraus nämlich nur die Hälfte als Bromsilber aus, die andere Hälfte wird selbst beim Kochen nicht niedergeschlagen. Platinchloridlösung giebt mit der bromhaltigen Base ein oktaedrisches Salz. Auch die Goldchloridlösung erzeugt ein Doppelsalz. Diese beiden Salze haben die Zusammensetzung

$$C_{10}H_{13}BrNCl,PtCl_2$$
$$C_{10}H_{13}BrNCl,AuCl_3.$$

Nach der Behandlung mit Silberoxyd hat die Lösung der ursprünglichen Bromverbindung ganz andere Eigenschaften. Die Lösung ist stark alkalisch und giebt, mit Bromwasserstoff versetzt, die ursprüngliche Bromverbindung nicht wieder. Statt dessen erhält man ein zerfliessliches Bromür. Verwandelt man die Base in die Chlorverbindung, so giebt die Lösung derselben mit Platinchlorid ein in Oktaedern krystallisirendes Doppelsalz, das in Wasser leicht löslich ist. Dieses Doppelsalz und das Golddoppelsalz hatten die Zusammensetzung

$$C_{10}H_{12}NCl,PtCl_2$$
$$C_{10}H_{11}NCl,AuCl_3.$$

Die freie Base konnte HOFMANN nicht erhalten, aber die Lösung der Bromverbindung enthält, wenn man sie mit Silberoxyd behandelt hatte, nicht mehr jene Verbindung, die dem Typus Ammonium angehört, sondern einen Körper vom Typus des Ammoniumoxydhydrats, bei dessen Bildung die Elemente der Bromwasserstoffsäure ausgetreten sind.

$$N\left\{\begin{matrix} (C_2H_3)_3 \\ (C_4H_4Br) \end{matrix}\right. Br + 2\,AgO = 2\left.\begin{matrix} Ag \\ Br \end{matrix}\right\} + N\left\{\begin{matrix} (C_2H_3)_3 \\ C_4H_3,H \end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder}$$

das Trimethyl-Aethylen-Ammoniumoxydhydrat $N\left\{\begin{matrix} (C_2H_3)_3 \\ C_4H_3,H \end{matrix}\right\}O_2$.

Der **Zweifach-Chlorkohlenstoff** C_2Cl_4 hat eine paarzahlige Formel und ist vielleicht den zweiatomigen Salzen $\left.\begin{matrix} C_2Cl_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$ beizuzählen.

Hofmann setzte die Mischung von 1 Th. Zweifach-Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 und 3 Th. wasserfreiem Anilin etwa 30 Stunden lang einer Temperatur von 170 bis 180° aus, und erhielt eine schwarze, feste, spröde Masse. Diese ist ein Gemenge verschiedener Substanzen. Wasser nimmt einen Theil davon auf, ein anderer bleibt in Gestalt eines unlöslichen Harzes zurück.

Fügt man zu dem wässrigen Auszuge Kali, so scheidet sich ein Oel aus. Dieses sammelt man, um es mit verdünnter Kalilauge der Destillation zu unterwerfen. Dabei geht Anilin über, im Rückstande bleibt ein zähes Oel, das später krystallinisch starr wird. Man wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol, wobei ein prächtig carmoisinrother Körper in Lösung geht, und krystallisirt das gewaschene Product aus der Lösung in heissen Alkohol um.

Der oben erwähnte schwärzliche harzartige Rückstand enthält bald von diesem krystallisirbaren Körper, bald von dem carminrothen mehr oder weniger, derselbe löst sich leicht in Salzsäure. Kali schlägt aus dieser Lösung ein amorphes schmutzigrothes Pulver nieder, das sich in Alkohol mit sattcarmoisinrother Farbe löst. Dieser rothe Körper ist derselbe, der bei dem Umkrystallisiren des in Wasser und Alkohol löslichen in der Mutterlauge zurückbleibt. Der krystallisirbare Körper ist eine neue zur Gattung der Diamine gehörige Base:

$$\text{das Cyantriphenyldiamin } N_2\begin{cases} NC_2,H \\ (C_{12}H_5)_2 \\ C_{12}H_5,H. \end{cases}$$

ein vollkommen farbloser, in Wasser unlöslicher Körper, löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, löslich in wässrigen Säuren. Die Bildung ist folgende:

$$6. \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} + C_2Cl_4 = C_{38}H_{17}N_3,HCl + 3(C_{12}H_7N,HCl).$$

Diese neue Base stammt von drei Moleculen Anilin, aus diesen werden 4 Aeq. Wasserstoff durch Chlor als Salzsäure entfernt, und nun tritt der Kohlenstoff in Form von Cyan ein. Die neue Base schliesst sich eng an an das

$$\text{Melanilin } N_2\begin{cases} C_2N,H \\ (C_{12}H_5)_2, \\ H_2 \end{cases} = C_{26}H_{13}N_3.$$

Auch ist die neue Base in ihrem chemischen Verhalten dem Melanilin auffallend ähnlich.

Das salzsaure Cyantriphenyldiamin ist $C_{38}H_{17}N_3,HCl$.

Das Platinchloriddoppelsalz hat die Formel $C_{38}H_{17},N_3,HCl,PtCl_2$.

Wir haben somit bis jetzt 4 bestimmte Diamine der Phenylreihe:

Diäthylendiphenyl-diamin.	Protylendiphenyl-diamin.	Cyandiphenyl-diamin.	Cyantriphenyl-diamin.
$N_2\begin{cases} (C_4\ H_4)_2 \\ (C_{12}H_5)_2 \end{cases}$	$N_2\begin{cases} (C_2\ H\)''' \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H \end{cases}$	$N_2\begin{cases} C_2N,H \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{cases}$	$N_2\begin{cases} C_2N,H \\ (C_{12}H_5)_2 \\ C_{12}H_5,H \end{cases}$

(Hofmann, *Compt. rend. T. XLVII. p. 492—495.*) Das Protylen C_2H

nennt HOFMANN wie mehrere Chemiker Formyl und somit die Base Nro. 2 Formyldiphenylamin. S. w. unten.

D. Die dreiatomigen Salze vom Typus $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$.

Das Verhalten des Chloroforms, dem man, wie oben S. 164 besprochen, ein dreiatomiges Radical C_2H (Protylen) zuschreiben kann, zu Ammoniak hat HEINTZ genauer studirt. Wird die wässrige Auflösung des Ammoniaks längere Zeit hindurch mit Chloroform bis gegen 150° erhitzt, so bildet sich kein Cyanammonium, sondern nur ameisensaures Ammoniumoxyd neben Chlorammonium.

Setzt man die Lösung des Ammoniaks in wasserfreiem Alkohol mit Chloroform gemischt längere Zeit einer Temperatur von 180—190° aus, so kann sich neben vielem Cyanammonium auch etwas ameisensaures Ammoniumoxyd bilden. Zuweilen ist aber weder das eine noch das andere zu entdecken, und es hat sich dann eine grössere Menge Paracyan gebildet.

Das Verhalten des Chloroforms zu Anilin hat HOFMANN 1858 ermittelt. Erhitzt man Anilin und Chloroform in einem zugeschmolzenen Rohre auf 180° bis 190°, so wird die Masse sehr bald fest und krystallinisch. Die entstandene braune Masse besteht in salzsaurem Anilin und in einer neuen Base. Man bringt die Masse auf ein Filter und wäscht sie mit Wasser; fügt man zu dem abfliessenden Wasser Kali, so scheidet sich in dem zuerst Abfliessenden fast nur Anilin aus. Aus dem nachfolgenden Wasser scheidet Kali zuerst auch einen ölförmigen Körper ab, der aber bald erstarrt und dann ein krystallinisches Pulver darstellt. Man lässt diesen Körper mehrmals aus schwachem Alkohole krystallisiren. Er ist das

$$\begin{matrix}\text{Protylendiphenyldiamin}\\\text{Formyldiphenyldiamin}\end{matrix}\; N_2\left\{\begin{matrix}C_2H_{'''}\\(C_{12}H_5)_2\\H\end{matrix}\right. = C_{26}H_{12}N_2,$$

Diese Base besteht aus 2 Aeq. Anilin, worin 3 Aeq. Wasserstoff durch das dreiatomige Protylen C_2H ersetzt sind. Das salzsaure Salz dieser Base hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{12}N_2,HCl$, die Platinchloriddoppelverbindung ist $C_{26}H_{12}N_2,HCl,PtCl_2$. (*Compt. rend. T. XLVII. p. 352—354.*)

SIMPSON liess auf Ammoniak in weingeistiger Lösung das Propylentribromid (Allyltribromid) $C_6H_5Br_3$ einwirken. 1 Vol. Allyltribromid wird mit 6 Vol. einer Lösung von wenig Ammoniak in Glasröhren eingeschmolzen, man erhitzt auf 100°. Es bildet sich Bromammonium, das beim Erkalten aus der alkoholischen Lösung auskrystallisirt. Wasser schlägt darauf ein Oel nieder. Dieses löst man in Salzsäure, dunstet die Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, um etwas Oel abzuscheiden, dunstet wieder zur Trockne und zieht den Rückstand mit

Aether aus, der noch etwas Oel aufnimmt und das Salz der neuen Base ungelöst zurücklässt. Dieses Salz ist

ein Salmiak, worin die 4 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. des zweiatomigen Brompropylens C_6H_5Br vertreten sind.

Salmiak.	Brompropylammonium.
$N\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}Cl$	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5Br\\C_6H_5Br\end{matrix}\right\}Cl$

Kali oder Ammoniak fällen aus der Lösung dieses Salzes die Base, sie erscheint ölförmig, ist in Wasser sehr wenig löslich, bei Zusatz von Säuren leicht löslich. Eine schwache Base, die weder Kupfersalze noch Silbersalze fällt. Der Verf. vermuthet, dass sie wie die Hofmann'schen Basen Sauerstoff enthalte. Ihre Zusammensetzung wäre dann:

$$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5Br\\C_6H_5Br\end{matrix}\right\}O, HO.$$

(*Comptes rendus. T. XLVI. p. 785—786.*)

II. ABSCHNITT. DIE ANHYDRIDE VOM TYPUS $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$.

Auf die Anhydride (S. 165—168) wirken unter den nitrogenirenden Körpern vorzugsweise das Ammoniak und die Abkömmlinge vom Ammoniak. Cyanmetalle zersetzen sich damit häufiger nach den Regeln einfacher Wechselzersetzungen. Die Nitroverbindungen derselben erhält man gewöhnlich besser dadurch, dass man zuerst durch Nitriren ein Nitroproduct herstellt, aus dem man die nitrirten Anhydride darstellt, als durch Nitriren der bereits erzeugten Anhydride.

A. Umwandlung der Anhydride durch Ammoniak und Abkömmlinge vom Ammoniak.

1) Die Anhydride der einfachen Radicale Chlor, Iod, Brom wirken auf Ammoniak in der Weise ein, dass das eine Atom ihres Moleculs ClCl, II, BrBr mit 1 Atom. Wasserstoff des Ammoniaks Wasserstoffsäure bildet, während das andere für dieses Atom Wasserstoff in den Ammoniaktypus eintritt. Die hierdurch entstehenden Körper hat man längere Zeit für Chlor-, Iod- und Bromstickstoff gehalten, weshalb sie mit eben diesen Namen belegt wurden.

Der Chlorstickstoff entsteht nicht bei Einwirkung des Chlors auf freies Ammoniak, das unter solchen Umständen in Salzsäure und freies Stickgas zersetzt wird. Dagegen entsteht er bei der Einwirkung des Chlors auf Ammoniaksalze stärkerer Säuren, namentlich auf Salmiak, phosphorsaures, schwefelsaures, salpetersaures und oxalsaures Ammoniak. Die Verbindung ist ölförmig.

Der Iodstickstoff bildet sich beim Zusammenreiben von Iod mit

wässrigem Ammoniak, beim Vermischen der Lösung des Iods in Weingeist mit Ammoniak, oder bei der Einwirkung des Dreifach-Chloriods, das man durch Auflösen des Iods in erwärmten Königswasser erhält, auf überschüssiges Ammoniak.

Den Bromstickstoff hat man durch Wechselzersetzung des Chlorstickstoffs mittels der Lösung von Bromkalium erhalten.

Diese Körper sind im höchsten Grade explosiv und darum schwierig zu untersuchen. Die Angaben über die Zusammensetzung derselben, die an und für sich je nach der Bereitung verschieden ausfallen mag, stimmen daher auch nicht überein.

Der Iodstickstoff ist von Bunsen (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV. 1852*) untersucht, nach Bunsen existiren wenigstens zwei verschiedene Verbindungen der Art NI_3,NH_3 und $4NI_3 + NH_3$. Gladstone (*Quarterl. Journ. VII. 51. Centralbl. 1854. S. 561*) stellte einen Jodstickstoff dar, dessen Formel er zu $2NI_3 + NH_3$ angiebt, demnach sind diese Körper vielleicht Di-, Tri- und Pentamine:

$$N_2\begin{cases}IH\\IH\\IH\end{cases} \qquad N_3\begin{cases}I_2H\\I_2H\\I_2H\end{cases} \qquad N_5\begin{cases}I_4H\\I_4H\\I_4H\end{cases}$$

2) Einatomige gemischte Anhydride und Ammoniak. Die einatomigen gemischten Anhydride (S. 166) tauschen ihr zusammengesetztes negatives Radical gegen Wasserstoff des Ammoniaks aus, indem ihr Aequivalent Chlor, Iod oder Brom sich mit diesem Wasserstoff zu Chlor-, Iod- oder Bromwasserstoff verbindet. Sie verhalten sich also ganz so wie die Chloride, Iodide und Bromide der Alkoholradicale zu Ammoniak. Es entstehen Körper, die man ebenso gut als Ammoniak, worin H durch ein Säureradical vertreten ist, wie als eine Säure vom Wasserstofftypus, worin βH durch Amid vertreten ist, ansehen kann. Beispiele:

Acetylchlorür. — Acetamid.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\NH_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Benzoylchlorür. — Benzamid.

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\NH_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Cinnamylchlorür $C_{18}H_7O_2,Cl$ und Ammoniak geben

$$\text{Cinnamid} \left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\NH_2\end{matrix}\right\} = C_{18}\,H_9NO_2.$$

Cuminylchlorür $C_{20}H_{11}O_2,Cl$ und Ammoniak geben

$$\text{Cuminamid} \left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\NH_2\end{matrix}\right\} = C_{20}H_{13}NO_2.$$

3) Einatomige einfache und gemischte Anhydride und Ammoniakbasen (Monamine). Die Monamine gehen bei der Behandlung mit den einatomigen gemischten Anhydriden (S. 166) in den Imidbasen (secundären Aminen) analoge Aminamide über. Beispiele:

$$\underset{\text{Iod.}}{\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Anilin.}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Iodanilin.}}{N\left\{\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\\I\end{matrix}\right.} + \begin{matrix}I\\H\end{matrix}$$

Acetylchlorür und Anilin liefern

$$\text{Acetanilid}\quad N\left\{\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right. = C_{16}H_9NO_2.$$

Butylchlorür und Anilin liefern

$$\text{Butyranilid}\quad N\left\{\begin{matrix}H\\C_8H_7O_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right. = C_{20}H_{13}NO_2.$$

Benzoylchlorür und Anilin liefern:

$$\text{Benzanilid}\quad N\left\{\begin{matrix}H\\C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right. = C_{26}H_{11}NO_2.$$

Sulphophenylchlorür $\left.\begin{matrix}Cl\\C_{12}H_5S_2O_4\end{matrix}\right\}$ und Anilin geben:

$$\text{Sulphophenylanilid}\quad N\left\{\begin{matrix}H\\C_{12}H_5S_2O_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right. = C_{24}H_{11}\ NS_2O_4.$$

Benzoylchlorür und Nitranilin geben:

$$\text{Benznitranilid}\quad N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_4NO_4\\H\end{matrix}\right. = C_{26}H_{10}N_2O_6.$$

4) Einatomige Anhydride und Imidbasen (secundäre Amine) liefern, wenn sie auf einander einwirken, die den Nitrilbasen (tertiären Aminen) entsprechenden Aminamide. Beispiele.

Benzanilid $C_{26}H_{11}NO_2$ und Chlorbenzoyl geben Dibenzanilid nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Benzanilid.}}{\left.N\left\{\begin{matrix}H\\C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right.\right\}} + \left\{\begin{matrix}Cl\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Dibenzanilid.}}{\left.N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right.\right\}} + \left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right.$$

Das Dibenzanilid entspricht also einer Nitrilbase, es enthält 2 Aeq. eines negativen und 1 Aeq. eines positiven Radicals.

Hierher gehören ferner die auf ähnlichem Wege mit verschiedenen Anhydriden dargestellten Verbindungen.

$$\begin{matrix}\text{Sulphophenyl-}\\\text{Benzoyl-}\\\text{Cumylazotür}\end{matrix}\quad N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5S_2O_4\\C_{14}H_5O_2\\C_{20}H_{11}O_2\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}\text{Sulphophenyl-}\\\text{Benzoyl-}\\\text{Acetylazotür}\end{matrix}\quad N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5S_2O_4\\C_{14}H_5O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right.$$

5) Einatomige Anhydride und Diamide. Auf die Harnstoffe wirken die einatomigen gemischten Anhydride vom Wasserstofftypus

ähnlich wie auf Ammoniak, sie geben das Aeq. Chlor, Iod, Brom an Wasserstoff des Harnstoffs ab, dieses Wasserstoffatom tritt mit jenen Elementen verbunden aus, und das zusammengesetzte Radical dafür in den Harnstoff ein.

Chlorbenzoyl $C_{14}H_5O_2Cl$, Chloracetyl $C_4H_3O_2Cl$, Chlorbutyryl $C_8H_7O_2Cl$, Chlorvaleryl $C_{10}H_9O_2Cl$ und Harnstoff liefern:

den Benzoylharnstoff $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ N_2\begin{cases} C_{14}H_5O_2,H \\ H_2 \end{cases}\end{matrix}\right\}$ ZININ 1854. (*Bullet. d. St. Pétersb. T. XII. p. 281.*)

den Acetylharnstoff $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ N_2\begin{cases} C_4H_3O_2,H \\ H_2 \end{cases}\end{matrix}\right\}$ ZININ 1854. Ebendaselbst.

den Butyrylharnstoff $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ N_2\begin{cases} C_8H_7O_2,H \\ H_2 \end{cases}\end{matrix}\right\}$ MOLDENHAUER 1855. (*Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. XIIV. S. 100.*)

den Valerylharnstoff $\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ N_2\begin{cases} C_{10}H_9O_2,H \\ H_2 \end{cases}\end{matrix}\right\}$ MOLDENHAUER 1855. Ebendaselbst.

6) Abkömmlinge von den vorigen Reihen. Die Reihe der Amide vom Wasserstofftypus geht in eine zweite Reihe von stickstoffhaltigen Körpern über, welche durch Wasserentziehung aus denselben entstehen, und welche man Nitrile (nicht Nitryle) nennt. Die Wasserentziehung bewerkstelligt man durch Erhitzen, trockne Destillation des Amids oder durch Behandlung derselben mit Phosphorsuperchlorid (s. S. 69 und 70), oder dadurch, dass man auf das Amid nochmals dasselbe gemischte Anhydrid einwirken lässt, z. B.

1) Benzamid $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\}$ beim Erhitzen $= \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ N \end{matrix}\right\}}_{\text{Benzonitril.}} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O_2$

2) Benzamid $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} PCl_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ N \end{matrix}\right\}}_{\text{Benzonitril.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} PO_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}}_{\text{Phosphoroxychlorid.}} + 2\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$

3) Benzamid $\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ N \end{matrix}\right\}}_{\text{Benzonitril.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Benzoesäure.}} + \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$

Die Nitrile können ausserdem auch aus den Ammoniumsalzen der Säuren, das Benzonitril z. B. aus benzoesaurem Ammoniak durch Entwässern (s. den folgenden Typus HHO_2) desselben enthalten werden, so wenn letzteres Salz trocken destillirt wird.

Die Nitrile kann man als Cyanverbindungen derjenigen Alkoholradicale ansehen, welche in der Alkoholradicalreihe um C_2 tiefer stehen als das Säureradical, aus dem das Nitril erzeugt wurde, in seiner Reihe steht. Beispiele von Nitrilen sind folgende. Die Formeln unter I stellen sie als Nitrile, die Formeln unter II als Cyanüre dar.

I.	II.
Formylnitril.	Blausäure.
$\left.\begin{matrix} C_2H \\ N \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} H \\ Cy \end{matrix}\right\}$
Acetonitril.	Cyanmethyl.
$\left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ N \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ Cy \end{matrix}\right\}$
Propylonitril.	Cyanäthyl.
$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Cy \end{matrix}\right\}$
Butyronitril.	Cyanpropyl.
$\left.\begin{matrix} C_8H_7 \\ N \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_6H_7 \\ Cy \end{matrix}\right\}$
Valeronitril.	Cyanbutyl.
$\left.\begin{matrix} C_{10}H_9 \\ N \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ Cy \end{matrix}\right\}$
Capronnitril.	Cyanvaleryl.
$\left.\begin{matrix} C_{12}H_{11} \\ N \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ Cy \end{matrix}\right\}$
Benzonitril.	Cyanphenyl.
$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ N \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ Cy \end{matrix}\right\}$
Cumonitril.	
$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{11} \\ N \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C_{18}H_{11} \\ Cy \end{matrix}\right\}$

Die Cyanverbindungen der Alkoholradicale, die man z. B. durch Destillation der Salze saurer Aether der Alkoholradicale mit Cyankalium erhält, sind mit den Nitrilen identische Körper.

7) Die zweiatomigen Anhydride (S. 167) setzen sich mit Ammoniak gleichfalls um. Es entstehen hierdurch Diamide.

Chlorkohlenoxyd und Ammoniak liefern Carbamid (Regnault), Harnstoff (Natanson).

$$\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} + 2NH_3 = 2HCl + \underset{\text{Carbamid.}}{\left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ (NH_2)_2 \end{matrix}\right\}} \text{ oder } \underset{\text{Harnstoff.}}{N_2 \left\{\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.}$$

Regnault hatte (*Ann. de Chem. et de Phys. 3. Sér. T. XLVIII. p. 109*), als er Carbonylchlorür (Phosgengas, Chlorkohlenoxyd) auf Ammoniak einwirken liess, Salmiak und eine Substanz erhalten, die er mit Harnstoff für isomer hielt, und als Carbamid bezeichnete.

Natanson (*Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. XCVIII. p. 287*) erhielt hierbei Salmiak und Harnstoff.

Leitet man trocknes Ammoniakgas über Chlorthionyl S_2O_2,Cl_2 so erhält man

Thionyldiamid $N_2\begin{cases}S_2O_2\\H_2\\H_2\end{cases}$ (Schiff 1857.)

Lässt man auf 2 Aeq. Silbersuccinamid $= 2C_8H_4AgNO_4$ ein Aeq. Succinylchlorür $= C_8H_4O_4,Cl_2$ einwirken, so erhält man

Trisuccindiamid $N_2\begin{cases}C_8H_4O_4\\C_8H_4O_4\\C_8H_4O_4\end{cases} = C_{24}H_{12}N_2O_{12}$.

Lässt man Succinylchlorid $C_8H_4O_4,Cl_2$ auf Anilin einwirken, so erhält man (Laurent und Gerhardt 1848)

Diphenylsuccindiamid $N_2\begin{cases}(C_{12}H_5)_2\\C_8H_4O_4\\H_2\end{cases} = C_{32}H_{16}N_2O_4$.

8) Die dreiatomigen Anhydride geben, wenn sie auf Ammoniak, einwirken, Triamide.

Leitet man über Phosphoroxychlorid langsam trocknes Ammoniak so entsteht (Wurtz) eine weisse Masse, ein Gemenge von Salmiak, den man durch Wasser ausziehen kann, und in Wasser, Kalilauge und Säuren unlösliches

Phosphoryltriamid $N_3\begin{cases}PO_2\\H_3\\H_3\end{cases}$ (Schiff 1857.)

Bringt man Phosphoroxychlorid mit Anilin zusammen, so entsteht

Triphenylphosphotriamid $N_3\begin{cases}PO_2\\(C_{12}H_5)_3\\H_3\end{cases}$.

Erhitzt man Naphthylamin in zugeschmolzenen Röhren mit Phosphoroxychlorid so entsteht

Trinaphthylphosphotriamid $N_3\begin{cases}PO_2\\(C_{20}H_7)_3\\H_3\end{cases}$.

Auch der Dreifachchlorphosphor, das Phosphorsulphochlorid und Phosphorsuperchlorid setzen mit Ammoniak sich um.

Der mit Ammoniak gesättigte dreifach Chlorphosphor PCl_3 in einem Rohre, aus welchem die Luft durch einen Kohlensäurestrom ausgetrieben wird, erhitzt, hinterlässt Phosphorstickstoff N_2P (H. Rose). Derselbe Körper entsteht, wenn man über bis zum Verdampfen erhitzten Salmiak Dreifachchlorphosphor leitet (Liebig und Wöhler). Nach Gerhardt ist dieser Körper

Phospham N_2P,H,

welcher Körper als Nitril der Phosphaminsäure, NH_2PO_4 (Schiff, *Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. CIII. S. 168. 1857*) nämlich $N_2PH = NH(NH_4)PO_4 - 2H_2O_2$, angesehen werden kann.

Behandelt man Phosphorsulphochlorid PS_2,Cl_3 mit Ammoniakgas, so erhält man

Sulphophosphotriamid $N_3\begin{cases}PS_2\\H_3\\H_3\end{cases}$ (SCHIFF 1857.)

Behandelt man Phosphorsulphochlorid, PS_2,Cl_3, mit Anilin, so scheint sich

Sulphotriphenylphosphotriamid $N_3\begin{cases}PS_2\\(C_{12}H_5)_3\\H_3\end{cases}$

zu bilden. Wird Triphosphamid bei Luftabschluss erhitzt, so erhält man

Monophosphamid $N\begin{cases}PO_2.\end{cases}$

Lässt man Phosphorsuperchlorid, PCl_2,Cl_3, auf trocknes Ammoniak oder auf Salmiak einwirken, so bildet sich

Chlorphosphorstickstoff $N_2P_3Cl_5$ WÖHLER und LIEBIG.

Es ist bezüglich dieser Verbindungen daran zu erinnern, dass die Phosphorsäure in einer 1-, 2-, und 3atomigen Modification existirt, dass also auch davon abstammende Monamide, Diamide und Triamide existiren mögen.

B. Umwandlungen der Anhydride durch Cyanverbindungen.

Das Chlor, wenn es auf Blausäure oder Cyanmetalle einwirkt, bildet Chlorcyan

$$\left.\begin{matrix}Cl\\NC_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Cl_2\\(NC_2)_2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}Cl_3\\(NC_2)_3\end{matrix}\right\}$$

Gasförmiges Chlorcyan $\left.\begin{matrix}NC_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ entsteht, wenn Chlor in die gesättigte Lösung von Cyanquecksilber, geleitet wird, man treibt das erzeugte Gas durch Erwärmen aus der Lösung aus, trocknet es, indem man es durch ein Chlorcalciumrohr leitet und condensirt es durch Kältemischung.

Bromcyan $\left.\begin{matrix}NC_2\\Br\end{matrix}\right\}$ und Iodcyan $\left.\begin{matrix}NC_2\\I\end{matrix}\right\}$ bilden sich bei Einwirkung von Iod, Brom auf Cyanquecksilber.

Leitet man in wasserfreien Aether, der mit trocknem Ammoniak gesättigt ist, Chlorcyan, so erhält man

$$\underset{\text{Chlorcyan.}}{\left.\begin{matrix}NC_2\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Ammoniak.}}{2\,NH_3} = \underset{\text{Cyanamid.}}{\left.\begin{matrix}NC_2\\NH_2\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Salmiak.}}{NH_4Cl.}$$

Flüssiges Chlorcyan $\left.\begin{matrix}2\,NC_2\\2\,Cl\end{matrix}\right\}$ entsteht beim Einleiten von Chlor in mässig concentrirte Blausäure von 0°; es entsteht zuerst eine Verbindung von Chlorcyan mit Blausäure, aus der man die Blausäure dann durch Quecksilberoxyd abscheidet.

Festes Chlorcyan $\begin{matrix}Cl_3\\(NC_2)_3\end{matrix}$ entsteht u. a., wenn Chlor im Sonnenlichte auf wasserfreie Blausäure einwirkt.

Die Verschiedenheit der drei Chlorcyane ist vielleicht darin begründet, dass das erstere einatomig, das zweite zweiatomig und das dritte dreiatomig ist.

III. ABSCHNITT. DIE HYDRÜRE, ALKOHOLE VOM TYPUS $\left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}$.

Diese Körper werden vorzugsweise durch Nitriren in stickstoffhaltige Verbindungen umgewandelt und liefern dabei im Allgemeinen Nitro-, Dinitro- und Trinitroverbindungen. Im Ganzen bilden die von den Hydrüren des Wasserstofftypus stammenden Abkömmlinge drei Hauptreihen, nämlich:

1) die Nitroverbindungen, in welchen a) das typische βH allein durch Nitril NO_4 ersetzt worden ist, so dass diese Nitroverbindungen a) als salpetrigsaure Aether, z B.

Typus. a.

$$\left.\begin{matrix}\alpha H\\\beta H\end{matrix}\right\} \text{ Nitrophenyl } \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\} \text{ ähnlich dem salpetrigs. Aethyl } \left.\begin{matrix}C_4H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}$$

angesehen werden können, oder auch als solche, in welchen b) auch noch ausser dem typischen βH Wasserstoff im Radicale selbst ersetzt worden ist, z. B.

$$\text{Dinitrophenol } \left.\begin{matrix}C_{12}H_4NO_4\\NO_4\end{matrix}\right\}$$

Bisweilen geht die Verbindung beim Nitriren aus dem Wasserstofftypus in den Wassertypus über.

Lässt man auf Cumol $C_{18}H_{12}$ längere Zeit conc. Salpetersäure bei Siedehitze einwirken, so bildet sich Nitrocumol, Binitrocumol und

$$\text{Nitrobenzoesäure } \left.\begin{matrix}C_{14}(H_4NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad (\text{Abel } 1847.)$$

Das Cymol $C_{20}H_{14}$ giebt bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure Toluylsäure $C_{16}H_8O_4$. Kocht man mit sehr conc. Salpetersäure, so erhält man

$$\text{Nitrotoluylsäure } \left.\begin{matrix}C_{16}(H_6NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad (\text{Noad } 1847.)$$

2) Amidverbindungen, welche durch Reduction nach dem Zinin'schen Verfahren (S. 133 und 134) aus diesen Körpern durch die S. 134 angegebene Reaction entstehen und das Amid an die Stelle von typischem βH führen.

3) Amidverbindungen mit gepaarten Radicalen, welche durch Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks auf die Nitroverbindungen entstehen.

1. Reihe. Beispiele, wo nitrirte Körper, nach der einen oder andern der oben S. 316 angeführten Nitrirmethoden erhalten werden, sind folgende:

Benzol liefert Nitrobenzol und Dinitrobenzol.

$$\left.\begin{matrix}\alpha C_{12}H_5\\ \beta\ \ H\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}\alpha C_{12}H_5\\ \beta\ NO_4\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}\alpha C_{12}H_4NO_4\\ \beta\ \ NO_4\end{matrix}\right\}$$

Toluol liefert Nitrotoluol und Dinitrotoluol.

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\ H\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\ NO_4\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}C_{12}H_4NO_4\\ NO_4\end{matrix}\right\}$$

Xylol liefert Nitroxylol und Dinitroxylol.

$$\left.\begin{matrix}C_{16}H_9\\ H\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}C_{16}H_9\\ NO_4\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}C_{12}H_4NO_4\\ NO_4\end{matrix}\right\}$$

Cumol liefert Nitrocumol und Dinitrocumol.

$$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{11}\\ H\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}C_{18}H_{11}\\ NO_4\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}C_{18}H_{10}NO_4\\ NO_4\end{matrix}\right\}$$

Paranicen liefert Nitroparanicen und Dinitroparanicen.

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\ H\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\ NO_4\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}C_{20}H_{12}NO_4\\ NO_4\end{matrix}\right\}$$

Naphthalin liefert Naphthalin und Dinitronaphthalin.

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\ H\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\ NO_4\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}C_{20}H_6NO_4\\ NO_4\end{matrix}\right\}$$

Dinitronaphthalin liefert Trinitronaphthalin.

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_6NO_4\\ NO_4\end{matrix}\right\}\qquad \left.\begin{matrix}C_{20}H_5(NO_4)_2\\ NO_4\end{matrix}\right\}$$

2. Reihe. Beispiele von Fällen, wo durch Reduction, namentlich durch Behandeln mit Schwefelammonium (das Zinin'sche Verfahren, s. S. 134) das typische βNO_4 unter Abscheidung von S_6 in Amid übergeht,

$$\underset{\text{Nitryl.}}{NO_4} + H_6S_6 = \underset{\text{Amid.}}{NH_2} + 4HO + 6S.$$

geben die nitrirten Körper (die salpetrigsauren Aether), welche in die entsprechenden Amine übergehen, u. a.:

$$\underset{\text{Nitrobenzol.}}{\left.\begin{matrix}\alpha C_{12}H_5\\ \beta NO_4\end{matrix}\right\}}\ \text{liefert}\ \underset{\text{Anilin.}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\ N\begin{cases}H\\ H\end{cases}\end{matrix}\right\}}\qquad (\text{Zinin.})$$

$$\underset{\text{Dinitrobenzol.}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_4NO_4\\ NO_4\end{matrix}\right\}}\ \text{„}\ \underset{\text{Nitranilin.}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_4NO_4\\ N\begin{cases}H\\ H\end{cases}\end{matrix}\right\}}$$

Das andere NO_4, das in binitrirten Körpern H im Radicale α vertritt, wird nicht so leicht reducirt; wo es geschieht, tritt dann auch für dieses zweite NO_4 Amid ein und es geht das nitrirte Radical in ein amidirtes über.

Auch diese doppelt amidirten Körper sind von Zinin entdeckt, derselbe erhielt aus

$$\underset{\text{Dinitrobenzol.}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_4(NO_4)\\ N_4\end{matrix}\right\}}\ \text{das}\ \underset{\text{Semanilin.}}{\left.\begin{matrix}C_{12}H_4NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right\}}$$

$$\underset{\text{Dinitronaphthalin.}}{\left.\begin{matrix}C_{20}H_6(NO_4)\\ NO_4\end{matrix}\right\}}\ \text{das}\ \underset{\text{Seminaphthalidin.}}{\left.\begin{matrix}C_{20}H_6NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right\}}$$

Es ist hierbei indessen auch möglich, dass mit dieser weiteren Reduction der ganze Typus sich ändert, so dass die beiden Körper Semanilin und Seminaphthalidin dem folgenden Typus $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$ untergeordnet werden müssten, nämlich

Typus.	Semanilin.	Seminaphthanilidin.
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\(NH_2)_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_6\\(NH_2)_2\end{matrix}\right\}$

die beiden Radicale $C_{12}H_4$ und $C_{20}H_6$ sind dann zweiatomig zu nehmen, da sie paarzahlig sind.

3. Reihe. Durch Umwandlung der Salpetrigsäureäther mittels schwefligsauren Ammoniaks entstehende Körper. Behandelt man Nitronaphthalin mit schwefligsaurem Ammoniak, indem man ersteres in Weingeist löst, dann eine Lösung von schwefligsaurem Ammoniak hinzufügt, die Mischung nun sieden lässt und durch Hinzufügen von kohlensaurem Ammoniak die Flüssigkeit, die bei dieser Reaction sauer wird, stets neutral erhält, so bilden sich zwei Säuren

Die Naphthionsäure $\left.\begin{matrix}S_2O_2,C_{20}H_6\\NH_2,H\end{matrix}\right\}O_4$

die Thionaphthamsäure $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_{20}H_7,NH_2\end{matrix}\right\}O_2$ (Piria 1856.)

Die letztere Säure exisirt nur in ihren Salzen und zerfällt, so wie sie durch Säuren daraus abgeschieden wird, in die den beiden in der oberen und unteren Zeile ihrer Formel stehenden Ausdrücken entsprechenden Körper, nämlich in Schwefelsäure und Napthylamin

Thionaphthamsäure. Napthylamin.

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_{20}H_7,NH_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\NH_2\end{matrix}\right\}$$

Später hat Hilkenkamp (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV. S. 86*) das Verhalten des Nitrophenyls und Nitrotoluols znm schwefligsaurem Ammoniak studirt. Das Nitrophenyl (d. sogenannte Nitrobenzol) lieferte dabei

Dithiobenzolsäure $\left.\begin{matrix}(S_2O_4)_2\\C_{12}H_4(NH_2)_2\end{matrix}\right\}O_4.$

Das Nitrotoluol lieferte die Thiotoluolsäure $\left.\begin{matrix}(C_{14}H_6S_2O_2)\\(NH_2),H\end{matrix}\right\}O_4.$

IV. ABSCHNITT. DIE ÄTHER VOM TYPUS $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$.

Für die Aether vom Wasserstofftypus (S. 172) hat man bis jetzt keine allgemeine Methode, um sie in stickstoffhaltige Körper zu verwandeln.

TYPUS $\left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}O_{2n}$.

Die Umwandlung der den Wassertypen angehörigen stickstofflosen Verbindungen in stickstoffhaltige wird, wie die der vom Wasserstofftypus durch Salpetersäure, durch Ammoniak, Abkömmlinge vom Ammoniak, und Cyanverbindungen bewerkstelligt.

I. ABSCHNITT. DIE SÄUREN UND SALZE VOM WASSERTYPUS $\left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}O_{2n}$.

Die Anzahl der bekannten Säuren vom Wassertypus ist beträchtlich, aber es ist bis jetzt nur eine verhältmässig geringe Anzahl derselben künstlich darstellbar. Behufs des Ueberblicks über diese Körper sind deshalb ausser den S. 195 angeführten Säuren noch die auf S. 20—22 angeführten Reihen der Radicale derjenigen Säuren nachzusehen, welche sich in regelmässige Reihen anordnen lassen. Diese, sowie viele andere, deren dort weiter keine Erwähnung gethan, werden durch folgende Mittel in stickstoffhaltige umgesetzt.

A. Durch Nitriren.

Die Salpetersäure nitrirt häufig die Säuren zusammengesetzter Radicale. Für die am vollständigsten bekannte Säurereihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ indessen haben wir bis jetzt keine allgemeine Methode, um die nitrirten Abkömmlinge zu erhalten. Eine nitrirte, dieser Reihe angehörige Säure,

die Nitropropionsäure $C_6H_5(NO_4)O_4$,

haben Laurent und Chancel (*Journ. de Pharm. 3. Sér. XII. p. 462*) durch Behandeln des Butyrons $C_{14}H_{14}O_2$ mit Salpetersäure erhalten, aber das Verfahren kann kaum als Methode bezeichnet werden, die nitrirte Säure ist das Product einer Zerstörung des Butyrons, wobei salpetrige Dämpfe und Kohlensäure entweichen.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Valeriansäure erhielt ferner Dessaignes (*Compt. rend. T. XXXIII. p. 164. 1851*) eine Säure, die entweder Nitroangelicasäure oder Nitrovaleriansäure $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8NO_4O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ist. Beispiele, wo man dagegen nitrirte Säuren erhält, sind folgende:

1) Umwandlung einatomiger Säuren in nitrirte Säuren.

Die Benzoesäure und ihr verwandte Säuren nehmen bei der Behandlung mit Salpetersäure ein Aeq. Nitryl gegen ein Aeq. Wasserstoff ihrer Radicale auf. Es liefert (Mulder, *Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV. S. 297*) Benzoesäure $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ die Nitrobenzoesäure

$\left.\begin{matrix}C_{14}(H_4NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ (Mulder 1840.) Dieselbe Säure giebt auch Dinitrobenzoesäure $\left.\begin{matrix}C_{14}H_3(NO_4)_2O_2\\H\end{matrix}\right\}$ (E. Kopp 1847.)

Zimmtsäure $C_{18}H_8O_4$ wird beim Kochen mit Salpetersäure erst in

Nitrozimmtsäure $\left.\begin{matrix}C_{18}(H_6NO_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2$

und dann weiter in Benzoesäure und endlich in Nitrobenzoesäure verwandelt. (E. Kopp, *Annal. d. Chim. et de Phys. 3. Sér. XX. p. 379*).

Cuminsäure $C_{20}H_{12}O_4$ löst sich in rauchender Salpetersäure bei gelinder Wärme auf. Kocht man einige Minuten und verdünnt mit Wasser, so fällt

Nitrocuminsäure $\left.\begin{matrix}C_{20}(H_{10}NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

zuerst als eine ölige Flüssigkeit nieder, die später erstarrt. (Cahours 1847.)

Durch Einwirkung der Salpetersäure auf Sulphonaphthalinsäure bildet sich

Nitrosulphonaphthalinsäure $\left.\begin{matrix}S_2O_4,C_{20}(H_6NO_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2$ (Laurent 1849.)

Es ist möglich, dass diese Säuren statt der vorstehenden Formel folgende

$$\left.\begin{matrix}S_2O_2\\C_{20}(H_6NO_4),H\end{matrix}\right\}O_4$$

hat, wonach sie auch einatomig wäre, obschon sie noch die für zweiatomige Säure charakteristischen O_4 ausserhalb der Klammer führt. Nach der ersten Formel ist das Radical ein mit Sulphuryl gepaartes, nach der letzteren Formel wäre die Säure ein Abkömmling von der schwefligen Säure.

2) Umwandlung zweiatomiger Säuren in nitrirte Säuren.

Die Nitrosalicylsäure $\left.\begin{matrix}C_{14}H_3NO_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ ist zuerst durch Behandeln des Indigs $C_{16}H_5NO_2$ mit verdünnter Salpetersäure von Chevreul (*Ann. de Chim et de Phys. LXXII. p. 131*) erhalten. Sie entsteht aber auch ebenfalls bei der Behandlung der Salicylsäure $C_{14}H_6O_6$ mit rauchender Salpetersäure (Gerhardt). Vielleicht ist der Indig eine Salicylverbindung, etwa Indig $= \left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H,NC_2\end{matrix}\right\}$.

Anissäure $C_{16}H_8O_6$ löst sich bei gelinder Wärme in rauchender Salpetersäure und bildet

Nitranissäure $\left.\begin{matrix}C_{16}(H_5NO_4)\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ (Cahours, *Compt. rend. T. XXVII. p. 485*).

Die Weinsäure $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_8\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ löst sich im ersten Hydrate der Salpetersäure auf. Fügt man darauf das gleiche Volum Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine dicke, weisse, kleisterartige Masse. Man giesst die saure

Masse auf Ziegelstein, lässt die Salpeterschwefelsäure dadurch aufsaugen und erhält dann eine leichte, weisse seidenglänzende Masse, die man in lauwarmen Wasser löst. Beim Abkühlen auf 0^0 krystallisirt Nitroweinsäure aus. (Dessaignes, *Compt. rend. T. XXXIV. p. 131.*)

3) Umwandlung dreiatomiger Säuren.

Die Nitroverbindung der Citronensäure ist noch nicht dargestellt worden.

B. Umwandlungen durch Nitriren und darauf folgendes Amidiren der Nitroverbindung.

Die nitrirten Säuren haben durch diejenigen Abkömmlinge, welche durch Reduction des in ihnen enthaltenen Radicals Nitryl NO_4 zu Amid (s. S. 134) entstehen ein grosses Interesse.

Da nämlich die Säuren, wie oben S. 318 angegeben, beim Nitriren das Radical Nitryl in ihr Radical aufnehmen, so erhält man beim Reduciren solcher nitrirten Säuren eine eigenthümliche Klasse von Amidosäuren, welche Amid im Radicale führen. Es ist schon S. 134 angegeben, dass Zinin die Entdeckung der Umwandelbarkeit der Verbindungen des Nitryls NO_4 in Amidverbindungen durch Reduction des letzteren beim Nitrophenyl 1842 machte. Derselbe Chemiker wandelte 1845 (*Bullet. d. St. Petersb. II. 18 u. 19*) auch zuerst die von Mulder entdeckte Nitrobenzoesäure in eine amidirte Säure um, die er Benzaminsäure nannte, dieselbe Säure, welche hier stets Amidobenzoesäure genannt wird:

Nitrobenzoesäure.		Amidobenzoesäure.	isomer mit Salicylamid.
$\left.\begin{matrix}C_{14}(H_4NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$+ 6HS =$	$\left.\begin{matrix}C_{14}(H_4NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H,NH_2\end{matrix}\right\}O_2$

Es soll hier nochmals hervorgehoben werden, dass die Benennung Benzaminsäure unpassend ist (worauf auch schon vor einiger Zeit von anderen Chemikern, so von Limpricht, aufmerksam gemacht worden ist). Eine Benzaminsäure müsste, wenn man sie den Typen consequent schreibt,

$$\text{die Formel } \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ \beta NH_2\end{matrix}\right\}O_2$$

haben, dieser Körper ist ein Salz, und nicht mehr eine Säure, ein Salz vom Wassertypus, das im Wasserstofftypus das Benzamid als Vertreter hätte:

$$\text{Benzamid} = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\ NH_2\end{matrix}\right\}$$

Ebenso wie die Nitrobenzoesäure $C_{14}(H_5NO_4)O_4$ bei Behandlung mit Schwefelammonium in Amidobenzoesäure übergeht, erhält man durch Reduction der Dinitrobenzoesäure $C_{14}H_4(NO_4)_2O_4$ durch Schwefelwasserammonium

$$\text{Diamidobenzoesäure } \left.\begin{matrix}C_{14}H_3(NH_2)_2O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2 \text{ (Voit 1857).}$$

Ferner aus Nitrotoluolsäure und Nitrocuminsäure die

Amidotoluolsäure $\left.\begin{matrix}C_{16}(H_6NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ (Bouilhet),

Amidocuminsäure $\left.\begin{matrix}C_{20}(H_{10}NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ (Cahours 1857).

Behandelt man Nitrosulphonaphthalinsäure $\left.\begin{matrix}S_2O_2,C_{20}(H_6NO_4)\\H\end{matrix}\right\}O_4$ mit Schwefelammonium, so erhält man:

Sulphonaphthalidamsäure (Naphthionsäure Piria's) $\left.\begin{matrix}S_2O_2,C_{20}H_6\\NH_2,H\end{matrix}\right\}O_4$ (Laurent).

Die Nitrozimmtsäure $C_{18}(H_7NO_4)O_4$ giebt (Chiozza 1852) bei der Behandlung mit Schwefelammonium

Carbostyril $\left.\begin{matrix}C_{18}(H_6N)\\H\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_6NC_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$.

Das Carbostyril lässt sich als eine Säure betrachten, worin alle O_4 vom Niryl NO_4 durch Reduction entfernt, das Nitryl also in Nitril $= N$ übergegangen is. Consequent der anderen Ansicht, dass die Nitrylverbindungen Cyanverbindungen seien (vergl. z. B. Benzonitril, könnte man diesem Körper auch die zweite Formel geben.

Nitranissäure $C_{16}(H_7NO_4)O_6$ mit Schwefelammonium behandelt, liefert

Aminanissäure $\left.\begin{matrix}C_{16}(H_5NH_2)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ (Zinin 1854).

Die zweiatomigen Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{n-2}O_8$ (S. 203) gehen bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht in Nitrosäuren über.

Man kann hiernach voraussehen, dass, sobald man die Nitrosäuren der Formylsäurereihe darstellen kann, die mononitrirte

Essigsäure liefern wird: Glycocoll. $\left.\begin{matrix}C_4\left(H_2N\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right)O_2\right.\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Propionsäure . . Sarkosin. $\left.\begin{matrix}C_6\left(H_4N\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right)O_2\right.\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Capronsäure . . Leucin. $\left.\begin{matrix}C_{12}\left(H_{10}N\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right)O_2\right.\\H\end{matrix}\right\}O_3$

Salicylsäure . . Unbekannter Körper. $\left.\begin{matrix}C_{14}\left(H_3N\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right)O_2\right.\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

Da nun in diesen Amidosäuren die Wasserstoffatome im Amide NH_2 selbst wiederum vertretbar sein werden, weil dieses ja bei den Amiden

(Aminen, Ammoniakbasen) so allgemein der Fall ist, und das Glycocoll bei der Behandlung seiner Zinkverbindung mit Chlorbenzoyl $C_{14}H_5ClO_2$ in der That

$$\text{Hippursäure} = \left.\begin{matrix}C_4\left(H_2N\left\{\begin{matrix}H\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right.\right)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = C_{18}H_9NO_6$$

giebt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass das Tyrosin durch Behandeln der obigen Amidosalicylsäure mit Iodäthyl, oder durch Amidiren einer Aethylsalicylsäure gebildet werden wird, und dass

$$\text{Tyrosin } C_{18}H_{11}NO_6 = \left.\begin{matrix}C_{14}\left(H_3N\left\{\begin{matrix}H\\C_4H_5\end{matrix}\right.\right)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 \text{ Aethylamidosalicylsäure}$$

sein kann. Dass das Tyrosin von der Salicylsäure abstammt, dafür spricht die von Piria 1852 entdeckte Reaction des mit conc. Schwefelsäure einige Zeit in Berührung gewesenen Tyrosins. Sättigt man das Product dieser Behandlung mit Kalk, so giebt es mit Eisenchlorid dieselbe Reaction wie salicylige Säure.

C. Umwandlung der Säuren und Salze durch Ammoniak, und Abkömmlinge vom Ammoniak.

1. **Reihe Ammoniumsalze.** Beim Zusammenbringen der Säuren, sowohl der von einfachem Radicale (Mineralsäuren), wie der von zusammengesetzten Radicalen (organischen Säuren) mit Ammoniak und den Ammoniakbasen tritt das Ammoniak NH_3 und die Ammoniakbase mit βH des Typus zu Ammonium oder einem Ammoniumradicale zusammen und es entsteht ein Ammoniumsalz, d. h. eine Säure, in welcher βH durch Ammonium NH_4 ersetzt erscheint. Alle Ammoniumsalze können daher auch aus den Typen der Ammoniumoxydhydrate

Einatomige.	Zweiatomige.		Dreiatomige.		
$\left.\begin{matrix}\alpha H\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\alpha H_2\\H(NH_4)_1\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\alpha H_2\\(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}\alpha H_3\\HHNH_4\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}\alpha H_3\\H(NH_4)_2\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}\alpha H_3\\(NH_4)_3\end{matrix}\right\}O_6$

durch Ersetzen der α durch Säureradicale X, X,, X,,, erhalten werden. Die Ammoniumsalze sind alle dadurch charakterisirt, dass die typischen O_{2n} der Säure keine Verminderung erlitten haben. Das Ammoniumsalz (sogenannte Ammoniaksalz) enthält ebenso viele Sauerstoffatome ausserhalb der Klammer wie die Säure selbst.

2. **Reihe Amidosäuren.** Diese Klasse von Säuren führt das Amid im Radicale, sie haben denselben Charakter wie die vorigen Säuren, enthalten nämlich ebenso viele Atome Sauerstoff ausserhalb der Klammer, wie die Säure selbst. Diese Körper führen das durch Metalle vertretbare βH noch unverändert und sind deshalb Säuren, während vorige Körper Salze, neutrale Körper sind.

Eine Bildungsweise, nämlich die durch Nitriren und darauf folgendes Amidiren durch Reduction des in ihnen enthaltenen Nitrils ist nebst Beispielen schon oben S. 351 und 352 angegeben.

Zugleich ist daselbst schon bemerkt worden, dass wir bis jetzt mehrere Säuren zu nitriren nicht vermögen, während das folgende Verfahren als ein allgemeines zur Herstellung der Amidosäuren angesehen werden kann.

Methode. Man stellt zunächst die chlorirte, bromirte, iodirte Säure dar und lässt auf diese Ammoniak einwirken.

H. Perkin und B. F. Duppa erhielten (1858), indem sie Brom auf Eisessigsäure einwirken liessen, die Monobromessigsäure. Bei Einwirkung dieser Säure auf Ammoniak entstand eben die Amidoessigsäure (Glycocoll, Leimzucker). Cahours (*Annal. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. LIII. p. 322*) wiederholte den Versuch mit Monochloressigsäure und erhielt gleichfalls Glycocoll.

Monobromessigsäure. Glycocoll.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2BrO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_4(H_2NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + HBr.$$

Monochloressigsäure. Glycocoll.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O_4 = NH_3 = \left.\begin{matrix}C_4(H_2NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + HCl.$$

Die Entdeckung der Reaction des Ammoniaks, so wie überhaupt der starken Basen auf Monochloressigsäure ist eigentlich schon ganz richtig von R. Hoffmann gemacht worden. Dieser Chemiker giebt (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII. S. 11. 1857*) an, die Monochloressigsäure zersetze sich mit Kali, Ammoniak etc. dergestalt, dass Salzsäure austritt (Chlorkalium, Chlorammonium gebildet wird), konnte diesen Gegenstand aber nicht weiter verfolgen. R. Hoffmann fand, dass bei Behandlung der Monochloressigsäure mit Kali Glycolsäure entstehe:

Glycolsäure.

$$C_4H_3ClO_4 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = C_4H_4O_6 + KCl.$$

Cahours (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX. S. 30*) meint dass bei der Einwirkung von Basen, wie Kali, auf Monochloressigsäure hätte Chlormethyl entstehen sollen, weil nämlich die Essigsäure mit Kali Sumpfgas giebt, und erklärt die Entstehung der Glycolsäure bei Einwirkung des Kali's auf Monochloressigsäure als eine Abweichung von der Analogie.

Bei der Anschauungsweise, nach welcher ich in Vorstehendem die Formel dieser Körper ausgedrückt habe, kann man keine Abweichung von allgemeinen Analogien hierin erblicken.

Chlormethyl würde die Monochloressigsäure nämlich dann geben, wenn das Chlor in derselben das typische βH ersetzte.

Chlormethyl. Kohlens. Kali.

$$\text{Ein Körper } \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\KH\end{matrix}\right\}O_4$$

Die Chloressigsäure aber führt das Chlor im Radicale $C_4H_2ClO_2$ und deshalb kann der Vorgang nicht der durch vorstehende Gleichung, sondern der durch die folgende

$$\underset{\text{Chloressigsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_2ClO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2} + \underset{\text{Kali.}}{\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Glycols. Kali.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_4} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

ausgedrückte sein. Ebenso wird man also auch bei Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure nicht Zersetzungsproducte, die einem Zusammenwirken von Chlormethyl und Ammonium entsprächen, sondern eine Amidosäure, die Amid im Radicale (nicht wie Acetamid, in welchem das Amid an der Stelle vom typischen H steht) führt, erwarten.

Cahours sagt, das Glycocoll ist die Acetaminsäure. Dieser Ausdruck muss verworfen werden. Eine Acetaminsäure müsste das Amid an der Stelle vom typischen βH führen; ihre Formel, verglichen mit der des Acetamids, würde sein:

$$\underset{\text{Unmögliche Acetaminsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H,NH_2\end{matrix}\right\}O_2} \qquad \underset{\text{Acetamid.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}O_2}$$

Die Acetaminsäure ist unmöglich, weil die Essigsäure einbasisch und nicht zweibasisch ist.

In dem Umstande, dass in den Amidosäuren, wie

Glycocoll	$\left.\begin{matrix}C_4(H_2NH_2)O_2\\\beta H\end{matrix}\right\}O_2$	Benzaminsäure	$\left.\begin{matrix}C_{14}(H_4NH_2)O_2\\\beta H\end{matrix}\right\}O_2$
Sarkosin	$\left.\begin{matrix}C_6(H_4NH_2)O_2\\\beta H\end{matrix}\right\}O_2$	Toluaminsäure	$\left.\begin{matrix}C_{16}(H_6NH_2)O_2\\\beta H\end{matrix}\right\}O_2$

das Amid im Radicale, und nicht als Substitut für βH steht, liegt der so lange Zeit unbegriffene Charakter dieser Körper, dass sie sich mit Säuren, Basen und Salzen verbinden, begründet. Denn mit dem Eintritte des basisch machenden Amids in das negative sauerstoffhaltige Radical wird dieses Radical neutral, der saure Charakter, den die Essigsäure z. B. hat, geht mit der Substitution der H durch Amid im Acetyle mehr oder weniger verloren, während das vertretbare βH stehen bleibt und die Natur des Glycocolls zwischen der einer Säure und der eines Hydrürs (Alkohols) schwankend hervorgeht, so dass das Glycocoll zu starken Säuren wie ein Oxydhydrat, zu starken Basen wie eine schwache Säure sich verhalten muss. Dasselbe gilt von den übrigen Amidosäuren.

3. Reihe. Einatomige Amide. Diese Klasse von Körpern ist dadurch charakterisirt, dass sie ausserhalb der Klammer keinen Sauerstoff enthalten. Sie entstehen aus einbasischen Säuren durch den Austritt des typischen Sauerstoffs in Verbindung mit 2 Aequivalenten H vom Ammonium

$$\left.\begin{matrix}X,\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2 - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}X,\\NH_2\end{matrix}\right\}$$

Die Methoden zur Darstellung dieser Körper beruhen alle darauf, dass man das Ammoniumsalz solchen Reactionen aussetzt, welche ihnen 2 Aeq. Wasser entziehen, oder dass man Ammoniak auf solche Verbindungen der Säuren einwirken lässt, welche bei ihrer Spaltung das in ihnen enthaltene Radical gegen Wasserstoff des Ammoniaks auszutauschen vermögen. Diese Methoden sind vornehmlich folgende:

Methode I. Man unterwirft das Salz einer einatomigen Säure mit Salmiak der trocknen Destillation (Bunsen, Petersen, *Annal. der Chem. u. Ph. Bd. CVII. 331. 1858).*

Essigsäure-Natron. Acetamid.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Na\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Cl\\NH_4\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\NH_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Methode II. Man entzieht dem Ammoniumsalze Wasser.

Cuminsaures Ammoniak z. B. erhitzt (man erhält es längere Zeit halb geschmolzen) giebt:

$$\text{Cuminamid } \left.\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$$

Methode III. Man lässt das Anhydrid der Säure auf Ammoniak einwirken. (Bezüglich dieses Verfahrens siehe weiter unten den II. Abschnitt Anhydride.)

Methode IV. Man zersetzt die zusammengesetzten Aether der Säuren durch wasserfreies Ammoniak. Beispiele:

Ammoniak liefert, wenn es auf Essigäther einwirkt:

$$\text{Acetamid } \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$$

Der Perchloräthyläther liefert mit Ammoniak

$$\text{Trichloracetamid } \left.\begin{matrix}C_4Cl_3O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$$

Ammoniak, wenn es auf Propionsäureäther einwirkt, erzeugt:

$$\text{Propionamid } C_6H_7NO_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$$

Die Weingeistlösung des Valeriansäureäthers mit Ammoniak behandelt, liefert:

$$\text{Valeramid } C_{10}H_{11}NO_2 = \left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Aus Buttersäureäther und Ammoniak entsteht:

$$\text{Butyramid } \left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$$

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Lösung von caprinsaurem Aethyloxyd entsteht:

$$\text{Caprinamid } C_{20}H_{21}NO_2 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{19}O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$$

4. Reihe. Nitrile. Sie stammen gleichfalls von einatomigen Säuren. Alle hierher gehörigen Körper sind dadurch charakterisirt, dass

sie (wie die vorigen) keinen Sauerstoff ausserhalb der Klammer, und innerhalb derselben auch O_2 weniger als die Säure und deren Ammoniumsalz führen, z. B.:

$$\text{Benzoesäure-Ammonium} \begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ NH_4 \end{matrix}\Big\} O_2 = \underset{\text{Benzonitril.}}{\begin{matrix} C_{14}H_5 \\ N \end{matrix}\Big\}} + 2\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O_2$$

Sie entstehen, indem alle 4 Wasserstoff vom Ammonium zunächst mit O_2 ausserhalb der Klammer und dann noch mit O_2 vom Radicale zu Wasser sich verbinden und austreten. Die Methoden zur Darstellung sind:

I. Methode. Man unterwirft das Ammoniumsalz der Säure der trocknen Destillation. So erhält man z. B. das Benzonitril.

II. Methode. Man destillirt das Ammoniumsalz mit Phosphorsuperchlorid. Essigsaures Ammoniak liefert dabei z. B. Acetonitril.

III. Methode. Man behandelt das Amid der Säure mit Phosphorsuperchlorid. (S. S. 69 u. 70.)

IV. Methode. Man behandelt die gemischten Anhydride vom Wasserstofftypus, die dasselbe Säureradical enthalten, wie die Säure, deren Nitril man darstellen will, mit Ammoniak. (S. oben S. 343.)

V. Methode. Man lässt auf das Amid der Säure die Chlor-, Iod- oder Bromverbindung ihres Säureradicals einwirken.

VI. Methode. Man destillirt die Salze der sauren Aether mehrbasischer Säuren mit Cyankalium. So liefern z. B. methylschwefelsaures Kali und Cyankalium

$$\text{das Acetonitril} \begin{matrix} C_4H_3 \\ N \end{matrix}\Big\} = \text{Cyanmethyl} \begin{matrix} C_2H_3 \\ NC_2 \end{matrix}\Big\}$$

VII. Methode. Man destillirt die Iod-, Chlor- oder Bromverbindung eines Alkoholradicals mit Cyankalium. Auf diesem Wege erhält man z. B. aus Cyankalium und Iodäthyl

$$\text{das Propionitril} \begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\Big\} = \text{Cyanäthyl} \begin{matrix} C_4H_5 \\ NC_2 \end{matrix}\Big\}$$

5. Reihe. Saure Amide zweibasischer Säuren. Diese Körper sind dadurch charakterisirt, dass sie ausserhalb der Klammer O_2 weniger führen als das saure Ammoniumsalz und die zweiatomige Säure, deren Radical in dem Amide enthalten ist. Alle die hierher gehörigen Verbindungen entstehen durch Reactionen, welche auf das saure Ammoniumsalz wasserentziehend einwirken.

Methode zur Darstellung. Man erhitzt das saure Ammoniaksalz einer zweibasischen Säure, bis es 2 Aeq. Wasser verloren hat. Beispiele:

Die Oxaminsäure $\begin{matrix} C_4O_4 \\ H,NH_2 \end{matrix}\Big\} O_2$ bildet sich beim Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniaks auf 220 bis 230°.

Schmilzt man Oxalsäure in grossem Ueberschusse mit Anilin zusammen, so erhält man

$$\text{Oxanilsäure}\quad \left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ H,N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\ H\end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} O_2 = C_{16}H_7NO_6.$$

Erhitzt man ein Gemenge von oxalsaurem Aethylamin mit überschüssiger Oxalsäure auf 180^0, so erhält man

$$\text{Aethylaminsäure}\quad \left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ H,N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\ H\end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} O_2 = C_8H_7NO_6.$$

Bei Einwirkung von Anilin auf Brenzweinsäureanhydrid entsteht:

$$\text{Pyrotartranilsäure}\quad \left.\begin{matrix} C_{10}H_6O_4 \\ H,N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\ H\end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} O_2 = C_{22}H_{13}NO_6.$$

Alle diese Säuren nebst ihren Salzen kann man auch als gemischte Diamide, d. h. als Diamide, welche das positive Radical Amid und ein positives stickstofffreies Radical enthalten, ansehen. Die Ammoniaksalze derselben als Ammoniumamiddiamide, die Säuren als Wasserstoffamiddiamide, die Metallsalze als Metall- oder Radicaldiamide. Z. B.:

Oxaminsaures Ammoniak.	Oxamins. Kali.	Oxamethan.
$\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ NH_4,NH_2 \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ K,NH_2 \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_4H_5,NH_2 \end{matrix}\right\} O_2$

6. Reihe. Diamide. Diese Körper stammen wie vorige von zweiatomigen Säuren, sie können als aus den neutralen Ammoniumsalzen derselben entstanden gedacht werden, indem die O_4 ausserhalb der Klammer auf alle beide Atome Ammonium einwirken und von jedem einzelnen zwei Aeq. Wasserstoff attrahiren, um damit als Wasser (4 Atome) auszutreten. Die hierdurch entstehenden Azotide führen keinen Sauerstoff ausserhalb der Klammer und sind als reducirte Säuren zu betrachten, in welchen jedes der βH durch ein Aeq. Amid oder ein Aeq. Amidbase vertreten ist.

Die Methoden zur Darstellung dieser Körper sind folgende:

I. Methode. Man unterwirft das neutrale Salz solchen Reactionen, welche wasserentziehend einwirken. Man erhitzt z. B. das neutrale Ammoniumsalz, bis es 2. H_2O_2 verloren hat. Beispiele:

Oxalsaures Anilin auf 160—180^0 erhitzt liefert

$$\text{Formanilid } C_{14}H_7NO_2 = N\left\{\begin{matrix} C_2HO_2 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} \text{ und}$$

$$\text{Oxanilid } C_{28}H_{12}N_2O_4 = N_2\left\{\begin{matrix} C_4O_4 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}.$$

Beim Schmelzen von Bernsteinsäure mit Anilin entsteht

$$\text{Succinanilid}\quad N_2\left\{\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} = C_{32}H_{16}N_2O_4.$$

Beim Schmelzen von Korksäure mit Anilin erhält man

$$\text{Suberanilid} \quad N_2\left\{\begin{matrix} C_{16}H_{12}O_4 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} = C_{40}H_{24}N_2O_4.$$

Beim Schmelzen von Anilin mit Aepfelsäure entsteht

$$\text{Malanilid} \quad N_2\left\{\begin{matrix} C_8H_4O_6 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} = C_{32}H_{16}N_2O_6.$$

Weinsaures Anilin auf 150° erhitzt giebt

$$\text{Tartranilid} \quad N_2\left\{\begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} = C_{32}H_{16}N_2O_8.$$

Itaconsäure mit Anilin auf 182° erhitzt giebt

$$\text{Itaconanilid} \quad N_2\left\{\begin{matrix} C_{10}H_4O_4 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} = C_{34}H_{16}N_2O_4.$$

Man kann die Formeln aller dieser Körper von der Säure ableiten, aber auch von Diammoniak $N_2\{H_2H_2H_2$; im Folgenden sind die letzteren als Abkömmlinge von der Säure, die ersteren als Diamide dargestellt.

II. Methode. Man fügt zu den neutralen Aethern zweibasischer Säuren Ammoniak oder Ammoniakbasen bei Ausschluss von Wasser.

Diamidformel.

$$\text{Das Oxamid} = N_2\left\{\begin{matrix} C_4O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$$

entsteht, wenn Oxalsäureäther (Bauhof 1817) mit Ammoniak zusammengebracht wird. Ebenso beim Erhitzen von neutralem oxalsauren Ammoniak.

Bringt man die Monamine, wie z. B. Methylamin, Aethylamin, Anilin, mit den oxalsauren Aethern zusammen, so entstehen reducirte Säuren, worin die βH durch Amide vertreten sind:

$$\text{Dimethyloxamid} \quad N_2\left\{\begin{matrix} C_4O_4 \\ (C_2H_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} = C_8H_8N_2O_4,$$

$$\text{Diäthyloxamid} \quad N_2\left\{\begin{matrix} C_4O_4 \\ (C_4H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} = C_{12}H_{12}N_2O_4,$$

$$\text{Diphenylamid} \quad N_2\left\{\begin{matrix} C_4O_4 \\ (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} = C_{28}H_{12}N_2O_4.$$

Weinsaures Aethyloxyd liefert bei Einwirkung von Ammoniak

$$\text{Tartramid} \quad \left.\begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ (NH_2)_2 \end{matrix}\right\}$$

Schleimsaures Aethyloxyd mit Ammoniak zusammengebracht liefert

$$\text{Schleimsäureamid } C_{12}H_{22}N_2O_{12} = \left.\begin{matrix} C_{12}H_8O_{12} \\ NH_2NH_2 \end{matrix}\right\}$$

7. Reihe, gemischte Diamide, Diamide, welche statt des einen Atoms Amid ein stickstofffreies positives Radical enthalten. Sie führen wie eine Amidsäure ausserhalb der Klammer O_2.

Methode der Darstellung. Man lässt auf den Aether einer zweiatomigen Säure Ammoniak einwirken.

Ammoniak, wenn es auf Kohlensäureäther oder Chlorkohlensäureäther einwirkt, erzeugt

$$\text{Carbaminsäure-Aethyläther (Urethan)} = \left.\begin{matrix} C_2O_2, \\ C_4H_5,NH_2 \end{matrix}\right\}O_2 = C_6H_7NO_4$$

$$NH_3 + C_{10}H_{10}O_6 \text{ kohlens. Aethyloxyd } = C_6H_7NO_4 + C_4H_6O_2$$

$$NH_3 + C_6H_5ClO_4 \text{ Chlorkohlensäureäther} = C_6H_7NO_4 + HCl.$$

$$\text{Sulphocarbaminsaures Aethyloxyd (Xanthogenamid) } \left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ NH_2,C_4H_5 \end{matrix}\right\}O_2$$

entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf xanthogensaures Aethyloxyd in weingeistiger Lösung.

$$\text{Carbaminsäure-Amyläther (Amylurethan) } C_{12}H_{13}NO_4 = \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_{10}H_{11},NH_2 \end{matrix}\right\}O_2$$

entsteht, wenn man Amylalkohol mit Carbonylchlorür sättigt und nun wässriges Ammoniak darauf einwirken lässt.

$$\text{Oxaminsaures Methyloxyd (Oxamethylan) } \left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ NH_2,C_2H_3 \end{matrix}\right\}O_2$$

entsteht, wenn geschmolzener Oxalsäuremethyläther mit Ammoniak gesättigt wird.

$$\text{Oxaminsaures Aethyloxyd (Oxamethan) } \left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_4H_5,NH_2 \end{matrix}\right\}O_2$$

entsteht, wenn Ammoniak auf oxalsaures Aethyloxyd wirkt.

8. Reihe. Imide. Diese Körper stammen von zweiatomigen Säuren und führen O_4 weniger als die Säure und deren Ammoniumsalz. Sie entstehen aus dem sauren Ammoniumsalze dadurch, dass die 4 Aeq. Wasserstoff vom Ammonium mit den O_4 ausserhalb der Klammer als Wasser eliminirt werden. Z. B.

Saures bernsteins. Ammoniak. — Succinimid.

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H,NH_4 \end{matrix}\right\}O_4 - 2.\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H,N \end{matrix}\right\}$$

9. Reihe. Dreiatomige zweibasische Amide. Wenn das noch zweibasische Ammoniumsalz einer dreibasische Säuure, dessen allgemeine Formel

$$\left.\begin{matrix} X_{'''} \\ H,H,NH_4 \end{matrix}\right\}O_6$$

einer Reaction unterworfen wird, welche bedingt, dass H_2 vom Ammonium mit O_2 vom Typus zu Wasser sich verbinden, so entsteht die erste

Gruppe der Amide dreibasischer Säuren, deren allgemeine Formel also

$$\left.\begin{matrix} X_{,,,} \\ H,H,NH_2 \end{matrix}\right\} O_4 = \left.\begin{matrix} X_{,,,} \\ H_2NH_2 \end{matrix}\right\} O_6 - H_2O_2$$

ist. Diese Amide sind dadurch charakterisirt, dass sie bei dreiatomiger Constitution zweibasisch sind und ausserhalb der Klammer O_4 führen. Innerhalb der Klammer erscheint ein Aeq. Amid gegen ein At. Wasserstoff der Säure ausgetauscht. Die Phosphorsäure und Citronensäure können folgende hierzu gehörige Amidsäuren haben.

Monophosphamidsäure. Monocitramidsäure.

$$\left.\begin{matrix} PO_2 \\ H,H,NH_2 \end{matrix}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H,H,NH_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

10. Reihe. Dreiatomige einbasische Amide. Wenn das noch einbasische Ammoniumsalz einer dreibasischen Säure, dessen allgemeine Formel

$$\left.\begin{matrix} X_{,,,} \\ H,NH_4.NH_4 \end{matrix}\right\} O_6$$

ist, einer Reaction unterworfen wird, welche bedingt, dass von jedem Aequivalente Ammonium zwei At. Wasserstoff ausserhalb der Klammer zusammentreten, so entsteht nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} X_{,,,} \\ H(NH_4)_2 \end{matrix}\right\} O_6 - 2. \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} X_{,,,} \\ H,NH_2,NH_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

ein Amid der zweiten Gruppe der von dreiatomigen Säuren abstammenden Amide. Diese Amide sind dadurch charakterisirt, dass sie bei dreiatomiger Constitution einbasisch sind und ausserhalb der Klammer O_2 führen, wie es eben die einatomigen Säuren vom Wassertypus thun. Ein Beispiel der Art ist die

$$\text{Citrobianilsäure} \quad \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H,N_2\left\{\begin{matrix} (C_{12}H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} O_2$$

Diese Formel kann man noch weiter auflösen und

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H,N\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5, \\ H \end{matrix}\right. N\left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} O_2$$

schreiben, in welcher Gestalt sie ganz der Formel der

Citronensäure.

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_8 \\ H,H,H \end{matrix}\right\} O_6$$

entspricht.

11. Reihe. Triamide, neutrale Amide dreibasischer Säuren. Sie entstehen aus dem neutralen dreiatomigen Ammoniumsalze

$$\left.\begin{matrix} X_{,,,} \\ (NH_4)_3 \end{matrix}\right\} O_6,$$

indem jedes der drei darin enthaltenen Ammoniummolecule H_2 nebst derselben Anzahl Sauerstoff vom Typus abgiebt, also nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} X_{,,,} \\ (NH_4)_3 \end{matrix}\right\} O_6 - 3H_2O_2 = \left.\begin{matrix} X_{,,,} \\ NH_2,NH_2,NH_2 \end{matrix}\right\}$$

und sind dadurch charakterisirt, dass sie keinen Sauerstoff mehr ausserhalb der Klammer führen; sie gehören nun keinem der Wassertypen mehr an, sondern dem Wasserstofftypus H_3H_3. Beispiele der Art sind das

$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8)''' \\ (NH_2)_3\end{matrix}\right\} \text{ oder } \overset{\text{Citramid.}}{\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8)''' \\ N_3\left\{\begin{matrix}H_3 \\ H_3\end{matrix}\right.\end{matrix}} \text{ und } \overset{\text{Citranilid.}}{\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8)''' \\ N_3\left\{\begin{matrix}(C_{12}H_5)_3 \\ H_3\end{matrix}\right.\end{matrix}}$$

Diese drei letzten Reihen von Amiden dreibasischer Säuren sind die normalen Amide derselben. So wie die Säure ein Aeq. Amid mehr aufnimmt, verliert sie an Basicität um eine einem Aequiv. Metall entsprechende Grösse und dieses Sinken ist Schritt für Schritt durch die den drei-, zwei- und einatomigen Säuren charakteristischen O_6, O_4, O_2 ausserhalb der Klammer bezeichnet, bis mit dem Verschwinden von O_2 der Wassertypus in den Wasserstofftypus übergeht.

12. Reihe. Triimide. Unter dieser Rubrik sind mehrere Gruppen von Amiden anzuführen, welche dadurch charakterisirt sind, dass ihre Bildung nicht auf der Umwandlung vom Ammonium oder einer Ammoniumbase in Amid, sondern vielmehr auf der Umwandlung des Ammoniums in Imid (N,H) und Nitril (N) beruht. Beispiele der Art sind folgende:

$$\text{die Citranilsäure } \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8)''' \\ H,C_{12}H_5,N\end{matrix}\right\}O_2 = C_{24}HN_{11}O_{10},$$

$$\text{das Citrimid } \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8)''' \\ N,H,NH_2\end{matrix}\right\} = C_{12}H_8N_2O_8,$$

$$\text{Citrobianil } \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8)''' \\ N,H,N(C_{12}H_5)_2\end{matrix}\right\} = C_{36}H_{16}N_2O_8,$$

welche beiden letzteren Körper einmal das Residuum N,H und ein andermal das Residuum NH_2 vom Ammonium enthalten. Die Säure hat alle O_6 ausserhalb der Klammer zugleich mit 2 + 4 Atomen Wasserstoff von 2 Aeq. Ammonium oder einer Ammoniumbase verloren.

Der dreibasischen Phosphorsäure sind Verbindungen ähnlicher Constitution eigen, sie entstehen allerdings nicht bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Säure, sondern bei der Behandlung des Anhydrids mit Ammoniak. So die

$$\text{Phosphaminsäure } \left.\begin{matrix}PO_2 \\ H,H,N\end{matrix}\right\}O_2.$$

S. weiter unten Anhydride.

4) Umwandlung der Säuren und Salze durch Cyanverbindungen.

Die Cyanverbindungen eignen sich vorzugsweise zur Erzeugung stickstoffhaltiger Körper aus den Salzen der sogenannten Aethersäuren, sauren Aether.

Destillirt man z. B. methylschwefelsaures Kali mit Cyankalium, so erhält man

Cyanäthyl (Acetonitril) $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\NC_2\end{matrix}\right\}$

Aethylschwefelsaures Kali und Cyankalium mit einander destillirt liefern

Cyanäthyl (Propionitril) $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\NC_2\end{matrix}\right\}$

Destillirt man Schwefelcyankalium NC_2S_2,K mit methylschwefelsaurem Kali, so erhält man

Schwefelcyanmethyl $\left.\begin{matrix}NC_2S_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$

Destillirt man äthylschwefelsaures Kali mit Schwefelcyankalium, so bildet sich Sehwefelcyanäthyl

Bei der Destillation von methylschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali erhält man

Cyansäuremethyl $\left.\begin{matrix}NC_2O_2\\C_2H_3\end{matrix}\right\}$

Ebenso liefert cyansaures Kali mit äthylschwefelsaurem Kali

Cyansäureäthyl $\left.\begin{matrix}NCO_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$.

II. ABSCHNITT. DIE ANHYDRIDE VOM TYPUS $\left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}O_{2\,n}$.

Die Anhydride (S. 242—246) vom Wassertypus werden vorzugsweise durch Ammoniak und durch die Abkömmlinge vom Ammoniak in stickstoffhaltige Körper verwandelt.

a) Die einatomigen Anhydride, und zwar sowohl die ungemischten wie gemischten, gehen, wenn sie mit Ammoniak in Berührung kommen, nach folgender allgemeinen Gleichung in Amide über:

$$\left.\begin{matrix}X,\\X,\end{matrix}\right\}O_2 + 2NH_3 = 2.\left.\begin{matrix}X,\\NH_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

X, bedeutet wie früher stets ein sauerstoffhaltiges Radical. Beispiele:

Essigsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ giebt 2. $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$ Acetamid.

Buttersäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$ giebt 2. $\left.\begin{matrix}C_8H_7O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$ Butyramid.

Valeriansäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_{10}H_9O_2\end{matrix}\right\}O_2$ giebt 2. $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$ Valeramid.

Valerianbenzoesäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$ giebt $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$ Valeramid. + $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$ Benzamid.

Nitrobenzoesäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_{14}(H_4NO_4)O_2\\C_{14}(H_4NO_4)O_2\end{matrix}\right\}O_2$ giebt 2. $\left.\begin{matrix}C_{14}(H_4NO_4)O_2\\NH_2\end{matrix}\right\}$ Nitrobenzamid.

b) Die einatomigen Anhydride werden durch primäre Monamine wie Anilin und andere in Aminamide, d. h. secundäre Monamine, die ein positives und ein negatives Radical enthalten, verwandelt. Beispiele:

Buttersäureanhydrid und Anilin liefern

$$\text{Butyranilid}\quad C_{20}H_{13}NO_2 = N\left\{\begin{matrix}H\\C_8H_7O_2\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}$$

Valeriansäureanhydrid und Anilin liefern

$$\text{Valeranilid}\quad C_{22}H_{15}NO_2 = N\left\{\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\\C_{10}H_9O_2\end{matrix}\right\}$$

Essigsäureanhydrid und Anilin liefern

$$\text{Acetanilid}\quad C_{17}H_8NO_2 = N\left\{\begin{matrix}H\\C_{12}H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}$$

c) Die zweiatomigen Anhydride werden durch Ammoniak in Diamide verwandelt. Häufig entstehen hierbei gemischte Diamide, welche nämlich statt der einen βH im Typus $\left.\begin{matrix}X''\\\beta HH\end{matrix}\right\}O_4$ Ammonium $= NH_4$ und statt der anderen Amid NH_2 enthalten. Uebrigens bilden einige Anhydride dabei auch reine Diamide, d. h. solche, wo beide βH durch Amid NH_2 vertreten sind. Beispiele:

Kohlensäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right\}O_4 + 4\,NH_3 = 2.\left.\begin{matrix}C_2O_2\\NH_4,NH_2\end{matrix}\right\}O_2$ carbamins. Ammoniak.

Schwefelkohlenstoff $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_2S_2\end{matrix}\right\}S_4 + 4\,NH_3 = 2.\left.\begin{matrix}C_2S_2\\NH_4,NH_2\end{matrix}\right\}O_2$ sulpho-carbamins. Ammoniak.

während die entsprechenden Anhydride vom Wasserstofftypus, wie oben S. 243 gezeigt worden, die reinen Diamide geben:

Chlorkohlenoxyd. Carbamid.

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\} + 2\,NH_3 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\NH_2,NH_2\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Phtalsäure-ammoniumamid.

Phtalsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_{16}H_4O_4\\C_{16}H_4O_4\end{matrix}\right\}O_4 + 4\,NH_3 = 2.\left.\begin{matrix}C_{16}H_4O_4\\NH_4,NH_2\end{matrix}\right\}O_2$ Phtalamins. Ammoniak.

Verdunstet man die Lösung des letzteren, so entweicht Ammoniak und es hinterbleibt

Phtalsäure-Wasserstoffamid.

$$\text{Phtalaminsäure}\quad \left.\begin{matrix}C_{16}H_4O_4\\H,NH_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Ein Beispiel, wo ein Anhydrid bei der Behandlung mit Ammoniak auch sogleich in Diamid übergeht, ist die

$$\text{Camphorsäure} \left.\begin{matrix} C_{20}H_{14}O_4 \\ H,H \end{matrix}\right\} O_4$$

sie hat das Anhydrid $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{14}O_4 \\ C_{20}H_{14}O_4 \end{matrix}\right\} O_4$. Dieses Anhydrid geht bei der Behandlung mit Ammoniakgas über in:

$$\text{Camphoramid } C_{20}H_{18}N_2O_4 = \overset{\text{Ein Diamid.}}{N_2 \left\{\begin{matrix} C_{20}H_{14}O_4 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right.}$$

Camphorsäureanhydrid und Anilin liefern neben Camphoranil

$$\text{Camphoranilsäure} \left.\begin{matrix} C_{20}H_{14}O_4 \\ H,N \left\{\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} O_2$$

d. i. die der Carbaminsäure, Oxaminsäure etc. entsprechende Anilinsäure.

Bisweilen reagirt das Ammoniak auf zweiatomige Anhydride auch in der Weise, dass die O_4 ausserhalb der Klammer mit allem Wasserstoff von einem Aeq. Ammonium als Wasser austreten, es entsteht dann ein Imid:

$$\overset{\text{Bernsteinsäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ C_8H_4O_4 \end{matrix}\right\} O_4} + 2\,NH_3 = 2.\ \overset{\text{Succinimid.}}{\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H,N \end{matrix}\right\}} + 2.\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$$

Man denkt sich hierbei zuerst das Ammoniumsalz

$$\left.\begin{matrix} C_8H_4O_4 \\ H,NH_4 \end{matrix}\right\} O_4$$

zweimal gebildet und eliminirt, dann H_4 vom Ammonium gegen O_4 vom Typus. Diese Reaction ist dann der Bildung der Nitrile einatomiger Säuren analog, wenn man letztere nicht als Cyanverbindungen, sondern als Körper ansieht, welche N statt eines typischen H enthalten.

d) Die zweiatomigen Anhydride und Abkömmlinge vom Ammoniak, z. B. primäre Monamine (Amidbasen). Die Amidbasen, wie Anilin, bilden mit zweiatomigen Anhydriden Diamidamine, welche aus dem Typus derselben $= N_2 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ sich dadurch ableiten, dass man H_2 durch ein einziges zweiatomiges Säureradical ersetzt. Man wendet dabei nicht immer das Anhydrid direct an, oftmals erhält man diese Körper durch Erhitzen (Schmelzen) der Säure mit einer Amidbase (z. B. Anilin), indem nämlich die Säure beim Erhitzen erst in Anhydrid übergeht. Beispiele:

Beim Schmelzen von Bernsteinsäure mit Anilin entsteht neben Succinanilid

$$\text{Succinanil } 2.\ C_{20}H_9NO_4 = N_2 \left\{\begin{matrix} (C_{12}H_5)_2 \\ C_8H_4O_4 \\ C_8H_4O_4 \end{matrix}\right\}$$

Brenzweinsäure giebt beim Schmelzen mit Anilin etwas über 100⁰

$$\text{Pyrotartanil } 2.\ C_{22}H_{11}NO_4 = N_2\begin{cases}(C_{12}H_5)_2\\ C_{10}H_6O_4\\ C_{10}H_6O_4\end{cases}$$

Beim Schmelzen von Aepfelsäure entsteht

$$\text{Malanil } 2.\ C_{20}H_9NO_6 = N_2\begin{cases}(C_{12}H_5)_2\\ C_8H_4O_6\\ C_8H_4O_6\end{cases}$$

Weinsaures Anilin auf 150⁰ erhitzt liefert neben Tartanilid

$$\text{Tartanil } 2.\ C_{20}H_9NO_8 = N_2\begin{cases}(C_{12}H_5)_2\\ C_8H_4O_8\\ C_8H_4O_8\end{cases}$$

Phtalsäureanhydrid giebt beim Schmelzen mit Anilin

$$\text{Phtalanil } 2.\ C_{28}H_9NO_4 = N_2\begin{cases}(C_{12}H_5)_2\\ C_{16}H_4O_4\\ C_{16}H_4O_4\end{cases}$$

Naphthylamin und Schwefelkohlenstoff in absolutem Weingeist gelöst geben

$$\text{Sulphocarbonaphthylamid } C_{42}H_{16}N_2S_2 = N_2\begin{cases}C_2S_2\\ (C_{20}H_7)_2\\ H,H\end{cases}$$

Schwefelkohlenstoff und Anilin geben

$$\text{Sulphocarbanilid } C_{26}H_{12}N_2S_2 = N_2\begin{cases}C_2S_2\\ (C_{12}H_5)_2\\ H,H\end{cases}$$

e) Die dreiatomigen Anhydride. Man kennt bis jetzt nur das Verhalten des phosphorsauren Anhydrids zum Ammoniak genauer. Das Ammoniak wird vom Phosphorsäureanhydride direct aufgenommen.

Lässt man Ammoniak auf Phosphorsäureanhydrid einwirken, so bildet sich

$$\text{Phosphaminsäure } \left.\begin{matrix}PO_2\\ H,H,N\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{Schiff 1857.}$$

Die Phosphaminsäure entsteht hierbei nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}PO_2\\ PO_2\end{matrix}\right\}O_6 + 2\ NH_3 = 2.\ \left.\begin{matrix}PO_2\\ N,H,H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

und kann wie alle Amide als phosphorsaures Ammoniumoxyd minus 4HO angesehen werden.

$$\left.\begin{matrix}PO_2\\ (NH_4),H_2\end{matrix}\right\}O_6 - 4HO = \left.\begin{matrix}PO_2\\ N,H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Anilin wirkt auf Phosphorsäureanhydrid gleichfalls sehr heftig ein und es entsteht dabei wahrscheinlich

$$\text{Phenylphosphaminsäure } \left.\begin{matrix}PO_2\\ N,C_{12}H_5,H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{Schiff 1957.}$$

In der Formel der Phosphaminsäure $\left.\begin{matrix}PO_2\\ H,HN\end{matrix}\right\}O_2$ sind die beiden typischen βH vom Ammoniumsalz $\left.\begin{matrix}PO_2\\ \beta H\beta HNH_4\end{matrix}\right\}O_6$

und vom Ammonium NH_4 ist das Residuum N übrig geblieben, während bei den normalen Amiden der mehrbasischen Säuren dieses Residuum NH_2 ist.

Man kann diese Säuren auch, wie es von dem Entdecker geschehen, von dem

$$\text{Ammoniumoxydhydrattypus} \left.\begin{matrix} H \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2$$

dadurch ableiten, dass man von den in diesem einatomigen Typus enthaltenen H_5 drei Atome durch das dreiatomige Phosphoryl PO_2 ersetzt.

Möglich wäre es auch, dass die Phosphorsäure aus der dreiatomigen Modification in die einatomige übergegangen sei, so dass die Phosphaminsäure vom

$$\text{metaphosphorsauren Ammoniak} \left.\begin{matrix} PO_4 \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2$$

abzuleiten und durch die zweite der oben stehenden Formeln auszudrücken wäre.

Die normalen Amide dreiatomiger Säuren (Triamide) werden vielleicht überhaupt besser aus ihren Aethern (nach dem oben S. 359 angegebenen Verfahren), ähnlich wie das Triamid der Citronensäure, als aus ihren Anhydriden dargestellt.

III. ABSCHNITT. DIE ALKOHOLE VOM TYPUS $\left.\begin{matrix} H_n \\ H_n \end{matrix}\right\} O_{2n}$.

Auf die Alkohole, die den Wassertypen angehören, wirkt unter den nitrogenirenden Körpern vorzugsweise die Salpetersäure, selten das Ammoniak und Cyan ein.

1) Umwandlungen durch Salpetersäure.

Die einatomigen Alkohole der Methylreihe gehen bei der Behandlung mit Salpetersäure vorzugsweise leicht in

$$\text{salpetrigsaure Aether} \left.\begin{matrix} NO_4 \\ R, \end{matrix}\right\}$$

über. Fügt man, während die Reaction statthat, eine Lösung von Harnstoff hinzu, so erhält man die

$$\text{Salpetersäureäther} \left.\begin{matrix} NO_4 \\ R, \end{matrix}\right\} O_2$$

Die einatomigen Alkohole der Phenylreihe dagegen werden dergestalt nitrirt, dass sie 1, 2, 3 Aeq. Wasserstoff des Radicals gegen eine entsprechende Anzahl NO_4 (Nitryl) austauschen, es entstehen z. B. aus

Phenylalkohol		Nitrophenol.	Dinitrophenol	sogen. Picrinsäure.
$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$	die nitrylirten Alkohole.	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_4NO_4 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3(NO_4)_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix} C_{12}H_2(NO_4)_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$

Die mehratomigen Alkohole, wie Glycerin, Mannit, werden auch nitrirt, vielleicht bilden sich hierbei die salpetrigsauren Aether dieser Alkohole, wie Nitroglycerin, Nitromannit.

Häufig aber wirkt die Salpetersäure auf ein- und mehratomige Alkohole oxydirend, und erzeugt dann aus den Alkoholen zunächst die ihnen zugehörigen Säuren von einer Anzahl Kohlenstoffäquivalenten, die der in den Alkoholen enthaltenen gleich ist. (S. S. 39—41 u. S. 200) Sehr leicht entstehen aber auch Producte tiefer eingreifender Zersetzungen.

2) Umwandlung durch Ammoniak.

Durch Ammoniak ist bis jetzt ein einziger Alkohol direct in das zugehörige Amin verwandelt worden. Sättigt man Phenylalkohol $C_{12}H_6O_2$ mit Ammoniak, schmilzt die Flüssigkeit in ein Glasrohr ein und setzt das Rohr längere Zeit einer höheren Temperatur aus, so erhält man Anilin.

Phenylalkohol.	Ammonium-phenylat.	Phenylamin. Anilin.	
$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2$.	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}$	(Hofmann u. Laurent.)

In diesem Falle lässt sich also thatsächlich durch die oben S. 318 angegebene Reaction, zu Folge deren aus einem Ammoniumalkohole das entsprechende Amid entsteht, Anilin erzeugen.

IV. ABSCHNITT. DIE AETHER VOM TYPUS $\left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}O_2$.

Auf die Aether vom Wassertypus wirkt Salpetersäure schwierig ein, wie auf die Alkohole. Es entstehen hierbei meist Producte tiefer eingreifender Zersetzungen. Die übrigen nitrogenirenden Körper des Ammoniaks, die Ammoniakbasen und das Cyan wirken auf die Aether selten ein.

Anhang zu den stickstoffhaltigen Verbindungen.

A. Die metallhaltigen Stickstoffverbindungen.

Die Constitution dieser Klasse von Verbindungen darf man noch nicht als gehörig ermittelt ansehen. Für einige derselben gestattet die Art ihrer Entstehung aus Körpern von bekanntem Typus einen Schluss auf ihre eigne Constitution, in den meisten Fällen aber kann man denselben nur arbiträre Formeln beilegen.

I. Metallhaltige Verbindungen der Art, welche vielleicht den Wasserstofftypen $\left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}$ angehören und aus Cyanverbindungen erhalten werden.

Hierher können etwa die Verbindungen folgender cyanhaltigen Radicale: Platincyan (Cy_2Pt), Ferrocyan (Cy_3Fe)„ ferner Ferricyan (Cy_6Fe_2)„„ Kobalticyan (Cy_6Co_2)„„ Nitroferrocyan ($Cy_5NO_2Fe_2$)„ und einige aus dem Ammoniak abgeleitete, die unten folgen, gezählt werden.

1) Das Platincyan Cy_2Pt ist einatomig. Die Verbindungen desselben sind von Leopold Gmelin entdeckt. So das

$$\text{Kaliumplatincyanür}\quad \left.\begin{matrix}Cy_2Pt\\K\end{matrix}\right\}$$

Dieser Körper entsteht direct beim Schmelzen von Cyankalium (Blutlaugensalz, Gmelin) mit Platinschwamm, ferner beim Zusammenbringen von Platinchlorür oder auch von Einfachschwefelplatin mit Cyankalium.

2) Das Ferrocyan (Cy_3Fe)„ ist zweiatomig. Die Verbindungen desselben sind die zuerst bekannt gewordenen Stickstoff und Metall enthaltenden Radicale. Das bekannteste Salz ist

$$\begin{matrix}\text{das gelbe Blutlaugensalz}\\ \text{Ferrocyankalium}\end{matrix}\quad \left.\begin{matrix}(Cy_3Fe)\\K_2\end{matrix}\right\} + 3\,HO\ \text{krystallisirt.}$$

Das gelbe Blutlaugensalz ist zuerst durch Glühen von Pottasche mit Blut dargestellt worden. Die Entdeckung desselben entsprang aus der des Berlinerblaus, worüber die Miscellanea Berolinensia 1710 zuerst Nachricht gaben. Diesbach beobachtete zuerst die Entstehung des Berlinerblaus zufällig bei der Fällung einer Alaun und Eisenvitriol enthaltenden Abkochung der Cochenille mit Pottasche, welche bei der Bereitung des Dippel'schen Oels gedient hatte. Dippel untersuchte diesen Vorgang und entdeckte die Bereitung des Berlinerblaus, welche bis 1724 Geheimniss blieb, wo Woodward 1724 seine Darstellung zuerst veröffentlichte. John Brown gab zuerst an, dass man das dazu erforderliche Material auch durch Calciniren von Fleisch mit Pottasche erhalte, und Geoffroy 1725, dass es auch beim Calciniren der Pottasche mit Hirschhorn, Wolle u. dergl. entstehe. Macquer 1749 und 1752 zeigte zuerst, dass auch Eisen in dem phlogistisirten Alkali (Blutlaugensalze) enthalten sei, und dass darneben noch ein Stoff sich befinde, welcher Alkali neutralisirt. Das Blutlaugensalz in fester Gestalt erwähnt zuerst Sage (*Minéralogie docimastique*) 1772 und Bergmann 1775. Scheele hatte es 1784 durch Ausfällen mittels Alkohol in fester Form dargestellt. Meyer in Osnabrück zeigte 1764, dass auch Ammoniak zur Bereitung von phlogistisirtem Alkali dienen könne. (Scheele schied 1782 die Blausäure aus Blutlaugensalz ab.)

3) Das Radical Nitroferrocyan (Cy_5,NO_2Fe_2) ist zweiatomig. Die Natriumverbindung

$$\begin{matrix}\text{Nitroferrocyannatrium}\\ \text{Nitroprussidnatrium}\end{matrix}\quad \left.\begin{matrix}Cy_5,NO_2Fe_2\\Na_2\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

ist nebst anderen Verbindungen von PLAYFAIR 1849 entdeckt. GERHARDT stellte die Formel desselben fest. Die Nitroferrocyanmetalle entstehen, wenn Ferrocyanmetalle durch Salpetersäure oxydirt werden.

4) Das Radical Ferricyan (Cy_6Fe_2) ist dreiatomig. Die Kaliumverbindung desselben ist

$$\text{Ferricyankalium, Rothes Blutlaugensalz} \quad \left.\begin{matrix} (Cy_6Fe_2) \\ K_3 \end{matrix}\right\}$$

Dieses Salz entsteht, wenn gelbes Blutlaugensalz mit Chlor oder mit Hyperoxyden behandelt wird. Es wurde 1822 von LEOPOLD GMELIN entdeckt.

5) Das Radical Kobalticyan (Cy_6Co_2) ist dreiatomig. Die Kaliumverbindung

$$\text{Kobalticyankalium} \quad \left.\begin{matrix} (Cy_6Fe_2) \\ K_3 \end{matrix}\right\}$$

ist von LEOPOLD GMELIN entdeckt worden.

II. Metallhaltige Basen, welche aus dem Ammoniak entstehen und wahrscheinlich auch dem Ammoniaktypus (Wasserstofftypus) angehören.

Natriumamid. Erhitzt man Natrium in Ammoniakgas, so entsteht

$$\text{Natriumamid} \quad N\left\{\begin{matrix} Na \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \quad \text{(GAY-LUSSAC u. THENARD.)}$$

Zinkamid, Zinknitrid und ähnliche Verbindungen (FRANKLAND's). Leitet man trocknes Ammoniakgas in die Lösung des Zinkäthyls C_4H_5,Zn in Aether, so entwickelt sich Aethylwasserstoff, und man erhält

$$\text{Zinkamid} \quad N\left\{\begin{matrix} Zn \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$$

Erhitzt man Zinkamid bei Rothglühhitze, so verwandelt es sich in

$$\text{Zinknitrid} \quad N\left\{\begin{matrix} Zn \\ Zn \\ Zn \end{matrix}\right\}$$

Lässt man Zinkäthyl auf Anilin in ätherischer Lösung einwirken, so bildet sich unter Entwicklung von Aethylwasserstoff

$$\text{Phenylzinkimid} \quad N\left\{\begin{matrix} Zn \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right.$$

Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Diäthylamin entsteht unter Entwicklung von Aethylwasserstoff

$$\text{Diäthylzinkamin} \quad N\left\{\begin{matrix} Zn \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right.$$

Auf Oxamid wirkt Zinkäthyl bei 100° ein, es bildet sich unter Entwicklung von Aethylwasserstoff:

$$\text{Zinkoximid} \quad N_2 \begin{cases} C_4O_4 \\ H_2 \\ Zn_2 \end{cases}$$

Ebenso entsteht bei Behandlung des Acetamids mit Zinkäthyl, indem gleichfalls Aethylwasserstoff entweicht,

Zinkacetimid.

(Frankland, *Phil. Mag. 4. Sér. T. XV. 149. 1857.*)

Die Platinbasen. Eine eigenthümliche Klasse von Verbindungen sind die der sogenannten Gross'schen, Reiset'schen, Raewsky'schen und Gerhardt'schen Basen. Zur Erleichterung der Uebersicht mag vorausgeschickt werden, dass diese Verbindungen nach Gerhardt auf folgende 4 Basen sich beziehen lassen:

$$\text{Platosamin} \quad N \begin{cases} Pt_{,} \\ H \\ H \end{cases} \quad \text{Base der zweiten Reiset'schen Reihe.}$$

$$\text{Diplatosamin} \quad N_2 \begin{cases} Pt_{,}H \\ H_2 \\ H_2 \end{cases} \quad \text{Base der ersten Reiset'schen Reihe.}$$

$$\text{Platinamin} \quad N \begin{cases} H \\ Pt_{,,} \end{cases} \quad \text{Base der Gerhardt'schen Reihe.}$$

$$\text{Diplatinamin} \quad N_2 \begin{cases} H_2 \\ Pt_{,,} \\ H_2 \end{cases} \quad \text{Base der Gross'schen und Raewsky'schen Salze.}$$

Die Raewsky'schen Salze s. w. unten.

$Pt_{,}$ bedeutet darin Platin (Atomgewicht 98,7) im einatomigen Zustande, in welchem es H vertritt, und $Pt_{,,}$ (Atomgewicht ebenfalls = 98,7) im zweiatomigen Zustande, in welchem es H_2 äquivalent ist.

Das Platosamin ist demnach ein Monamin, d. h. Ammoniak, worin $H_{,}$ durch $Pt_{,}$ vertreten ist.

Das Platinamin ist Monamin, d. h. Ammoniak, worin H_2 durch ein Aeq. Platin im zweiatomigen Zustande vertreten ist.

Das Diplatosamin ist ein Diamin, d. h. ein Doppeläquivalent Ammoniak, von dessen H_6 eins durch einatomiges Platin vertreten ist.

Das Diplatinamin ist ein Diamin, d. h. ein Doppeläquiv. Ammoniak, von dessen H_6 zwei durch ein Aeq. zweiatomigen Platins = $Pt_{,,}$ vertreten sind.

Es ist ferner nothwendig, die Zusammensetzung der Chlorverbindungen dieser 4 Basen mit einander zu vergleichen, wobei noch die Zusammensetzung des Platinchlorürammoniaks (das Muttersalz dieser Verbindungen, das sogenante grüne Salz von Magnus) mit in Betracht gezogen werden muss.

Chlorverbindungen.

Das grüne Salz von Magnus ist nach Gerhardt chlorplatinigsaures Diplatosamin, die chlorplatinige Säure dabei ist eine Verbindung von Salzsäure mit Platinchlorür.

$$\text{Magnus' grünes Salz} = \underbrace{\begin{cases} N_2H_5Pt, \\ PtCl,HCl \end{cases}}_{\text{Chlorplatinigs. Diplatosamin.}} = \underbrace{2.\ PtCl,NH_3.}_{\text{Platinchlorürammoniak.}}$$

Das damit isomere gelbe Salz (die Chlorverbindung der zweiten Reiset'schen Reihe) ist zu betrachten als

$$\text{salzsaures Platosamin} \begin{cases} NH_2Pt \\ ClH \end{cases}$$

Das letztere geht bei der Behandlung mit Chlor in ein Platinaminsalz, das erstere in ein Diplatinaminsalz über.

Die übrigen Salze sind unter I in der gewöhnlichen Benennung, unter II nach der Gerhardt'schen Nomenclatur benannt.

I.	II.	Gerhardt'sche Formeln
Chlorverbindung der 2ten Reiset'schen Reihe	a. einf. salzs. Platosamin	$NH_2Pt + HCl$
Chlorverbindung d. 1sten Reiset'schen Reihe	b. einf. salzs. Diplatosamin	$N_2H_5Pt + HCl$
Chlorverbindung der Gerhardt'schen Reihe	A. zweif. salzs. Platinamin	$NHPt_{,,} + 2\ HCl$
Chlorverbindung der Gross'schen Reihe	B. zweif. salzs. Diplatinamin	$N_2H_4Pt_{,,} + 2HCl$

Die Zusammensetzung dieser Salze ist dann einfacher Weise folgende

$$\text{Platinchlorürammoniak} \begin{cases} a = PtCl + NH_3 \\ b = PtCl + 2\,NH_3 \end{cases}$$

$$\text{Platinchloridammoniak} \begin{cases} A = PtCl_2 + NH_3 \\ B = PtCl_2 + 2\,NH_3. \end{cases}$$

Die erste Platinammoniakbase entdeckte Gross 1838, zwei andere wurden bald darauf 1840 von Reiset entdeckt und wurden deshalb als Salze der ersten und zweiten Reiset'schen Reihe bezeichnet. Alle drei entspringen aus dem grünen Platinchlorürammoniak von Magnus, das man erhält, wenn die Lösung von Platinchlorür in Salzsäure mit Ammoniak versetzt wird.

Die Darstellungen dieser Verbindungen sind folgende.

Man bereitet zuerst das Platinchlorür-Ammoniak $PtCl + NH_3$. Dieses existirt in zwei Modificationen. Die erste derselben wurde von Magnus entdeckt und wird meist als grünes Platinsalz von Magnus bezeichnet. Dieses Salz entsteht, wenn man Platinchlorürlösung mit erwärmtem Aetzammoniak zusammenbringt. Die Platinchlorürlösung erhält man z. B. dadurch, dass man in Platinchloridlösung schweflige Säure einleitet, bis dieselbe mit Salmiaklösung keinen Platinsalmiak mehr fallen lässt.

Dieses Salz ist in Alkohol, Salzsäure und Wasser unlöslich. Wird es lange mit Ammoniaksalzen gekocht, so löst es sich zu einer gelben

Flüssigkeit, aus der sich nachher beim Erkalten das neue Salz in gelben Flittern (Reiset) absetzt. Dieses gelbe Salz ist die zweite Modification des Platinchlorürammoniaks.

Aus diesen Salzen entspringen die folgenden.

Die Chlorverbindung der zweiten Reiset'schen Platinbase, welche als eine Verbindung von 1 Aeq. Platinchlorür mit 1 Aeq. Ammoniak angesehen werden kann, erhält man, wenn man die Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Base, die 2 Aeq. Ammoniak gegen 1 Aeq. Platinchlorür enthält (das salzsaure Diplatosamin) in einer Schale auf dem Sandbade so lange auf 220—270° erhitzt, als sie Ammoniak entwickelt, und sie vom Feuer entfernt, sobald sich Salmiaknebel zeigen. (Reiset, Peyrone.) Oder man dampft die Lösung des salzsauren Diplatosamin mit einem grossen Ueberschusse von Salzsäure zur Trockne und zieht den gebildeten Salmiak durch Wasser aus. (Peyrone.)

Die Chlorverbindung von Reiset's erster Platinbase $= Pt\,Cl + 2NH_3$ erhält man, wenn man das grüne Salz von Magnus (Platinchlorürammoniak) lange Zeit mit Ammoniak kocht. (Reiset.)

Zur Darstellung der Platinaminsalze kann man vom salzsauren Platosamin, nämlich dem salzsauren Salze der zweiten Reiset'schen Reihe $= NH_2Pt,Cl + HCl$, ausgehen. Man lässt nach Gerhardt Chlor auf das in Wasser vertheilte Reiset'sche Salz einwirken. Dabei bildet sich ein schönes citronengelbes, aus oktaedrischen Krystallen bestehendes Pulver von

zweifach salzsaurem Platinamin $N\begin{Bmatrix} H \\ Pt_{\prime\prime} \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl_2 \end{Bmatrix} = PtCl_2 + NH_3.$

Gross'sche Salze. Behandelt man die Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Base mit wenig Salpetersäure so geht sie in das,

salpetersaure Salz der Gross'schen Base $\begin{cases} NH_2PtCl \\ NH_4O,NO_5 \end{cases} = N_2\begin{Bmatrix} Pt_{\prime\prime} \\ H_2 \\ H_2 \end{Bmatrix} + \begin{matrix} NO_4 \\ H \end{matrix}\Big\} O_2 + \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$

über. Bei der Gerhardt'schen Betrachtungsweise muss dieselbe als ein Diaminsalz zweier verschiedener Säuren angesehen werden.

Zur Darstellung der Gross'schen Salze, der Diplatinaminsalze, kann man auch vom zweifach salzsauren Platinamin (Gerhardt) ausgehen.

Löst man das zweifach salzsaure Platinamin in kochendem Ammoniak und dunstet ein, so erhält man das salzsaure Salz der Gross'schen Reihe oder das

zweifach salzs. Diplatinamin $N_2\begin{Bmatrix} H_2 \\ Pt_{\prime\prime} \\ H_2 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl_2 \end{Bmatrix} = PtCl_2 + 2NH_3.$

Raewsky hatte, als er *(Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. Bd. XXII. p. 278)* das grüne Salz von Magnus mit Salpetersäure behandelte, ein Salz erhalten, dem er die complicirte Formel $Pt_2N_4H_{12}ClO_5 + 2NO_5$ beilegte. Durch Wechselzersetzung dieser Verbindung mit phosphorsaurem Natron und oxalsaurem Ammoniak soll dieses Salz

das phosphorsaure Salz $Pt_2N_4H_{12}ClO_5,HO,PO_5$
und oxalsaure Salz $Pt_2N_4H_{12}ClO_5,2\,C_2O_3$
geben. Diese Salze sind als Raewsky'sche Salze bekannt.

Das von Raewsky als $Pt_2N_4H_{12}ClO_5,2\,NO_5$ betrachtete Salz ist nach Gerhardt

anderthalbsalzsalpetersaures Diplatinamin $2.\,N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Pt_{,,}\\H_2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} + 2.\left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 2.\,HO.$

Das von Raewsky als $Pt_2N_4H_{12}ClO_5 + 2\,C_2O_3$ betrachtete Salz ist nach Gerhardt

das oxalsaure Salz $2.\,N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Pt_{,,}\\H_2\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}Cl\\H\end{matrix} + \left.\begin{matrix}C_4O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,HO.$

Die Constitution der hiermit aufgeführten Salze der Platinbasen lässt sich auch auf andere Weise betrachten.

Die erste Reiset'sche Base ist nach Berzelius
Platinamidammoniumoxyd $NH_2Pt + NH_4O$,
ihr salzsaures Salz ist gemäss dieser Betrachtung
salzs. Salz $= NH_2Pt + NH_4Cl = N_2H_6,PtCl.$

Das salpetersaure Salz der Gross'schen Base ist nach der
Formel von Berzelius $= NH_2PtCl + NH_4O,NO_5$
also eine Platinamidverbindung.

Die Gross'sche Platinbasis ist nach Berzelius
Platinchlorüramid-Ammoniumoxyd $NH_2PtCl + NH_4O$
Platinoxychlorürammoniak $PtO,Cl + 2\,NH_3$ (Gmelin).

Das salzsaure Salz dieser Base wäre den vorstehenden Formeln entsprechend:
Formel nach Berzelius $NH_2PtCl + NH_4Cl = N_2H_6,PtCl_2$
Formel nach Gmelin $PtCl_2 + 2\,NH_3$.

Der zweiten Reiset'schen Base, welche gegen 1 Aeq. Platin nur 1 Aeq. Ammoniak enthält, kann man die dualistische Formel
Reiset's zweite Base PtO,NH_3
geben. Das salzsaure Salz dieser Base ist dann
salzs. Salz der zweiten Reiset'schen Base $= PtCl,NH_3$.

Platinbasen von Monaminen. Raewsky's Amin-Platinbasen. Nach Raewsky (*Compt. rend. XXVI. p. 424. 1847*) geht das Anilin mit Platinchlorür Verbindungen ein, von denen eine violett ist und dem grünen Salze von Magnus entspricht, sie ist

Anilinplatinchlorür $\left\{\begin{matrix}C_{12}H_7N\\PtCl\end{matrix}\right.$

Eine andere Verbindung ist rosenroth, sie entspricht der Reiset'schen Ammoniakverbindung und hat die Formel

$$\left\{\begin{matrix}PtCl\\2\,C_{12}H_7N\end{matrix}\right.$$

Wurtz's Platinbasen. Nachdem Wurtz das Methylamin und Aethylamin dargestellt hatte, gewann dieser Chemiker auf ganz analogem Wege die dem grünen Salze von Magnus und den Reiset'schen Salzen

entsprechenden Methylamin- und Aethylamin-Abkömmlinge. Platinchlorür und Methylamin gaben das chromgrüne

Methylaminplatinchlorür $PtCl,C_2H_5N$ (Wurtz 1850).

Erhitzt man diese Verbindung in einem zugeschmolzenen Kolben mit überschüssigem Methylamin im Wasserbade, so verschwindet sie und aus der farblosen Flüssigkeit setzen sich später Krystalle

der Verbindung $\left\{\begin{matrix} C_2H_5N \\ C_2H_4PtN \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} = C_4H_9PtN_2 + HCl$

ab, welche dem Reiset'schen Salze entspricht.

Ganz ähnlich gab auch das Aethylamin, indem es auf Platinchlorür einwirkte, das dem grünen Salze von Magnus entsprechende Salz

Aethylaminplatinchlorür $PtCl,C_4H_7N$.

Erhitzt man dieses Salz mit überschüssigem Aethylamin im Wasserbade, so entsteht

das salzsaure Salz $\left\{\begin{matrix} C_4H_7N \\ C_4H_6PtN \end{matrix}\right. + \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ (Wurtz 1850)

dessen Base der Reiset'schen Ammoniakbase N_2H_5P, dem Diplatosamin, entspricht.

Palladiumbasen. Salze derselben sind zuerst von Fischer und von Vauquelin erhalten. Das Palladiumchlorür bildet mit Ammoniak eine rothe (Vauquelin) und eine gelbe Verbindung (Fischer), welche man häufig zur Unterscheidung und Trennung des Palladiums von andern Metallen dargestellt hat. Diese Verbindungen wurden 1853 von Hugo Müller in Wöhler's Laboratorio weiter untersucht. Nach den hierbei erhaltenen Ergebnissen entsteht

gelbes Palladaminchlorür $\begin{matrix} & Cl \\ N & \left\{\begin{matrix} Pd,H \\ H,H \end{matrix}\right. \end{matrix}$

also eine dem Salmiak entsprechende Ammoniumbase, wenn man irgend ein Palladiumoxydulsalz, Chlor-, Brom-, Iod-, Fluorpalladium, oder schwefels. oder salpeters. Palladiumoxydul mit Ammoniak fällt, den hierbei entstehenden Niederschlag wieder in Ammoniak löst und diese Lösung nun mit Salzsäure sättigt. Aus dieser Lösung fällt Salzsäure das Palladaminchlorür als gelben krystallinischen Niederschlag.

Durch Lösen jenes durch Ammoniak erhaltenen Niederschlags in überschüssigem Ammoniak und Zusatz von Bromwasserstoff erhält man das entsprechende Bromür, ähnlich das Iodür.

Versetzt man die Lösung jenes Niederschlags in überschüssigem Ammoniak mit einer Sauerstoffsäure, so bilden sich die Sauerstoffsalze der Base, in welchen man das Oxyd $N\left\{\begin{matrix} O \\ PdH \\ H\ H \end{matrix}\right\}$ annehmen kann, bleiben aber mit dem entstandenen Ammoniaksalze in der Lösung.

Löst man das oben erwähnte gelbe Palladaminchlorür in überschüssigem Ammoniak und dunstet ein, so erhält man

farbloses Palladdiaminchlorür $PdCl + 2NH_3$

dieses Salz entspricht ganz dem Chlorüre der ersten Reiset'schen Base und seine Formel kann folglich

$$N\left\{\begin{matrix} NH_4 \\ H \\ H \\ Pd \end{matrix}\right\} Cl \text{ (Wöhler) oder } N_2\left\{\begin{matrix} Pd,H \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

geschrieben werden. Die übrigen Palladdiaminsalze entstehen ganz ähnlich, wenn Palladaminsalze mit überschüssigem Ammoniak eingedunstet werden.

Aethylamin und Anilin scheinen, indem sie auf Palladiumchlorür einwirken, ähnliche Verbindungen zu liefern, wie die, welche Raewsky und Wurtz bei Behandlung von Platinchlorür mit Aminen darstellten.

Iridbasen. Eine Iridbase, deren Chlorverbindung Ir,NH_3,Cl oder $IrCl,NH_3$ ist, wurde von Skoblikoff entdeckt.

Eine andere wurde von Claus 1854 dargestellt. Wenn man nämlich die mit stark überschüssigem Ammoniak versetzte verdünnte Lösung des Iridiumsalzes Ir_2Cl_3, $3 NH_4Cl$, $3 HO$ in eine damit vollgefüllte Flasche einschliesst (um Oxydation und Bildung von blauem Iridiumoxydhydrat zu verhüten) und diese Lösung mehrere Wochen in gelinder Wärme stehen lässt, so geht die Farbe der Lösung von Olivengrün in Rosenroth über. Man erhitzt die Lösung nun in einer flachen Schale, um das Ammoniak auszutreiben, neutralisirt nach der Entfernung des Ammoniaks die Lösung mit Salzsäure und dampft ein. Aus dem Rückstande zieht kaltes Wasser Salmiak aus, es hinterbleibt ein hell fleischfarbenes krystallinisches Pulver, das man in mit Salzsäure versetztem siedenden Wasser löst. Beim Erkalten scheidet sich die Chlorverbindung der Iridbase Ir_2O_3, $5 NH_3$ aus. Die Chlorverbindung hat die Formel Ir_2, $5 NH_3 + Cl_3$.

Rhodiumbasen. Diese sind von Claus 1854 entdeckt worden. Versetzt man eine verdünnte Lösung des Rhodiumsalzes

$$Rh_2Cl_3 + NH_4Cl + 3 HO$$

mit überschüssigem Ammoniak, filtrirt von etwas ausgeschiedenem Rhodiumoxydhydrat ab und dunstet ein, so erhält man einen Rückstand, aus dem durch Wasser Salmiak ausgezogen wird. Das davon befreite gelbe Krystallpulver löst man in Ammoniak, concentrirt die Lösung und lässt das Salz sich ausscheiden. So erhält man das

Chlorid einer Rhodiumbase $Rh_2,5NH_3,Cl_3$

(Claus, *Beitr. z. Chem. d. Platinmetalle, Dorpat 1854*).

Das Osmium bildet nach einer vorläufigen Mittheilung von Gibbs und Genth (*Sillim. Dana. americ. Journ. Vol. XXV. p. 248*) auch dergleichen Ammoniakosmiumradicale.

Was die Constitution der Platinbasen und der verwandten Körper anbetrifft, so hat Claus (*Bulletin d. St. Pétersb. Class. phys. math. T. XIII. p. 97. 1854*) darüber eine Ansicht aufgestellt, nach der sich alle diese Verbindungen besonders übersichtlich darstellen lassen, und die Formeln derselben vielleicht unter allen anderen überhaupt am einfachsten sich gestalten.

Er geht dabei von der Ansicht aus, das Ammoniak könne in gewisse

Verbindungen passiv eintreten, und somit ähnlich wie Wasser fungiren, das in manchen Verbindungen auch basisch (wie Ammoniak als Base), in anderen passiv sich verhalte.

Auf Grundlage dieses Satzes können nach Claus die Platinbasen als Verbindungen von passivem Ammoniak mit Metalloxyden angesehen werden, in welchen die Sättigungscapacität von dem Metalloxyde abhängig ist. (In den Formeln bedeutet Y die Säuren, nicht das Säureradical.)

Die zweite Base von Reiset, als Grundtypus	PtO,NH_3.
Sauerstoffsalze derselben	$PtO,NH_3 + Y$.
Clorverbindung	$Pt,NH_3 + Cl$ oder $PtCl + NH_3$.
Die erste Base von Reiset	$PtO, 2NH_3$.
Sauerstoffsalze	$PtO, 2NH_3 + Y$.
Chlorverbindung	$Pt, 2NH_3 + Cl$ oder $PtCl + 2NH_3$.
Base von Gerhardt	PtO_2,NH_3.
Sauerstoffsalze, a) basische	$PtO_2,NH_3 + Y$.
b) neutrale	$PtO_2,NH_3 + 2Y$.

In den Gross'schen Salzen vorkommende Verbindungen:

Base	$PtO_2, 2NH_3$.
Sauerstoffsalze	$PtO_2, 2NH_3 + 2Y$.
Chlorverbindung	$Pt, 2NH_3 + 2Cl$ oder $PtCl_2 + 2NH_3$.
Die Gross'schen Salze sind Doppelsalze der angeführten Sauerstoffsalze mit der Chlorverbindung	$PtO_2, 2NH_3 + 2Y$. $Pt, 2NH_3 + 2Cl$.
Chlorverbindung von Gross	$\left\{\begin{matrix} Pt, 2NH_3 + 2Cl \\ Pt, 2NH_3 + 2Cl \end{matrix}\right\} = 2. PtCl_2, 2NH_3$.
Base a) von Skoblikoff	IrO,NH_3.
Schwefelsaures Salz	$IrO,NH_3 + SO_3$.
Chlorverbindung	$Ir,NH_3 + Cl$ oder $IrCl,NH_3$.
Base b) von Skoblikoff	$IrO, 2NH_3$.
Sauerstoffsalze	$IrO, 2NH_3 + Y$.
Chlorverbindung	$Ir, 2NH_3 + Cl$ oder $IrCl, 2NH_3$.
Doppelsalze	$IrO_2, 2NH_3 + 2Y$. $Ir, 2NH_3 + 2Cl$ oder $IrCl_2 + 2NH_3$.
Base a) von Hugo Müller	PdO,NH_3.
Sauerstoffsalze	$PdO.NH_3 + Y$.
Chlorverbindung	$Pd,NH_3 + Cl$ oder $PdCl + NH_3$.
Base b) von Hugo Müller	$PdO, 2NH_3$.
Sauerstoffsalze	$PdO, 2NH_3 + 2Y$.
Chlorverbindung	$Pd, 2NH_3 + Cl$ oder $PdCl + 2NH_3$.

Kobaltaminbasen. Genth entdeckte 1851 die erste Kobaltammoniakbase. Bald darauf ward sie auch von Claudet nochmals aufgefunden. Fremy untersuchte später einige Verbindungen. Genth lieferte 1856 gemeinschaftlich mit Gibbs eine genauere Untersuchung über diese

Körper. Darnach existiren hier drei Reihen von Salzen. (Y bedeutet die Säure, nicht das Säureradical.)

	Salze der Base.	Chlorverbindung.
1) Roseokobaltsalze mit der dreisäurigen Base $(NH_3)_5,Co_2O_3$	$(NH_3)_5,Co_2O_3 + 3Y$.	$(NH_3)_5,Co_2Cl_3$.
2) Purpureokobaltsalze mit der zweisäurigen Base $(NH_3)_5,Co_2O + O_2$	$(NH_3)_5,Co_2O_3 + 2Y$.	$(NH_3)_5,Co_2Cl_3$.
3) Luteokobaltsalze mit der dreisäurigen Base $(NH_3)_6,Co_2O_3$	$(NH_3)_6,Co_2O_3 + 3Y$.	$(NH_3)_6,Co_2Cl_3$.
4) Xanthokobaltsalze mit der zweisäurigen Base $NO_2,(NH_3)_5,C_2O_3$	$(NH_3)_5,NO_2,Co_2O_3 + 2Y$.	$(NH_3)_5,NO_2,Co_2O,Cl_2$.

Bei Darstellung der Kobaltammoniakbasen geht man nach Genth und Gibbs (*Researches on the Ammonia-Cobalt Bases. Washington 1856*) vom Roseokobaltchlorid aus.

Das Roseokobaltchlorid $Co_2Cl_3, 5NH_3 + 2HO$ entsteht, wenn man die ammoniakalische Lösung des Chlorkobalts der Luft aussetzt. Sie absorbirt Sauerstoff, wird erst braun, dann roth. Die rothe Lösung lässt auf Zusatz von Salzsäure das Roseokobaltchlorid fallen. Dieses Chlorid liefert dann durch Wechselzersetzung die andern Salze, die man alle als

1) Roseokobaltsalze ansehen kann, Verbindungen, welche nach Gibbs und Genth ein gepaartes Ammoniak (entsprechend der von Claus zuerst ausgesprochenen Ansicht) nämlich

das Radical $Co_2\,5NH_3$ Pentaminkobalt enthalten.

2) Purpureokobaltsalze. Sie enthalten nach Gibbs und Genth das gepaarte Radical $Co_2,5NH_3$, also dasselbe, welches sie in den Roseokobaltsalzen annehmen. Das Purpureokobaltchlorid ist $Co_2,5NH_3,Cl_3$ (es ist identisch mit Fremy's salzsaurem Roseokobaltammoniak). In den Sauerstoffsalzen des Purpureokobalts kann man das Oxyd $5NH_3 + Co_2O,O_2$ als Salzbase annehmen. Die Purpureokobaltsalze bilden sich leicht aus Roseokobaltsalzen, wenn diese mit starken Säuren erhitzt werden, und entstehen auch häufig mit den Roseokobaltsalzen zugleich und finden sich folglich in den Flüssigkeiten, die entstehen, wenn Kobaltoxydulsalze in ammoniakalischer Lösung der Luft ausgesetzt werden. Sie unterscheiden sich durch ihre violette oder purpurne Färbung von den dunkler rothen Roseokobaltsalzen.

3) Die Luteokobaltsalze enthalten nach Gibbs und Genth das Radical $Co_2\,6NH_3$. Das Luteokobaltchlorid ist $Co_2\,6NH_3,Cl_3$. Diese Salze sind gelb oder gelbbraun und bilden sich bisweilen bei directer Oxydation ammoniakalischer Kobaltlösungen, und häufig, obschon ihre Base ein Aeq. Ammoniak mehr enthält als die Roseo- und Purpureokobaltsalze, bei der Zersetzung der letzteren. Das Luteokobaltchlorid z. B. bildet sich fast jedesmal, wenn eine Lösung, die zugleich Chlorkobalt und schwefelsaures Kobaltoxydul enthält, an der Luft sich oxydirt. Es entsteht dann erst ein Salz, das Chlor und Schwefelsäure enthält und beim Kochen mit Chlorbarium und Salzsäure eine Lösung von Luteokobaltchlorid giebt.

4) Die Xanthokobaltsalze bilden eine von den vorigen Salzen weiter entfernte Salzreihe, sie enthalten nämlich NO_2 oder NO_3 und werden dadurch erzeugt, dass man die durch Zersetzung der Salpetersäure mittels Stärkmehl oder Sägespänen entwickelten salpetrigen Dämpfe in die Lösung ammoniakalischer Kobaltsalze oder in die neutralen oder sauren oder ammoniakalischen Lösungen der Roseo- oder Purpureokobaltsalze einleitet. Am wahrscheinlichsten enthalten diese Salze nach Gibbs und Genth das Radical $Co_2, NO_2, 5NH_3$. In den Sauerstoffsalzen dieser Base kann man das Oxyd dieses zusammengesetzten Radicals $NO_2, 5NH_3, CoO, O_2$ als Salzbase annehmen.

Quecksilberamide und Ammonium-Verbindungen. Das Quecksilber kann in Ammoniak und Ammonium die Wasserstoffatome vertreten.

Erhitzt man fein vertheiltes Quecksilberoxyd in trocknem Ammoniak auf 150°, so entsteht das dem Ammoniak entsprechende

$$\text{Stickstoffquecksilber } N\left\{\begin{matrix}Hg\\Hg\\Hg\end{matrix}\right. \text{ (Plantomour),}$$

ein Ammoniak also, in welchem alle Wasserstoffatome durch Quecksilber vertreten sind. Durch Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlor-, Iod-, Bromverbindungen des Quecksilbers und auf Sauerstoffsalze des Quecksilbers entstehen zahlreiche Verbindungen, welche zum Theil als Doppelsalze von Quecksilber mit Ammonium betrachtet, zum Theil aber auch auf Ammoniumquecksilberbasen bezogen werden können. Diese letzteren Verbindungen lassen sich auf folgende Quecksilberradicale

$$\text{Mercurammonium } N\left\{\begin{matrix}Hg\\H_3\end{matrix}\right.$$

$$\text{Bimercurammonium } N\left\{\begin{matrix}Hg_2\\Hg_2\end{matrix}\right.$$

$$\text{Trimercurammonium } N\left\{\begin{matrix}Hg_3\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Tetramercurammonium } NHg_4$$

zurückführen. Man kennt von diesen Basen allerdings meist nur Verbindungen mit Chlor, Iod oder Brom. Schmieder stellte aber 1858 (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 75. S. 136*) ein Doppelsalz dar, in welchem das Oxyd des Bimercurammoniums enthalten ist.

Trägt man nämlich reines fein geriebenes Quecksilberoxyd nach und nach in die Lösung von schwefelsaurem Ammoniak ein, jedesmal die vollständige Lösung der eingetragenen Menge abwartend, wobei Wärme durchaus nicht angewandt werden darf, bis die Lösung sich trübt, und dunstet nun die Lösung unter der Luftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur ein, so entsteht:

schwefelsaures Bimercurammonium Ammonium

$$\left.\begin{matrix} & S_2O_4 & \\ N\left\{\begin{matrix}H_2\\Hg_2,\end{matrix}\right. & & N\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

Nach Schmieder gehören zum Bimercurammonium die folgenden Salze:

1) schwefelsaures Ammonium Bimercurammonium $\left.\begin{array}{l}S_2O_4\\ NH_4,NH_2Hg_2\end{array}\right\}O_4 + 2\,HO$

2) der Ammoniakturbith Kane's $\left.\begin{array}{l}S_2O_4\\ (NH_2Hg_2)_2\end{array}\right\}O_4 + 4\,HgO.$

3) das Salz $\left.\begin{array}{l}S_2O_4\\ (NH_2Hg_2)_2\end{array}\right\}O_4 + 3\,HgO.$

4) das Salz $2.\left.\begin{array}{l}S_2O_4\\ (NH_2Hg_2)_2\end{array}\right\}O_4 + 6\,HgO.$

5) das salpetersaure Salz Mitscherlich's $\left.\begin{array}{l}NO_4\\ (NH_2Hg_2)\end{array}\right\}O_2 + HO.$

6) das salpetersaure Salz Soubeiran's $\left.\begin{array}{l}NO_4\\ NH_2Hg_2\end{array}\right\}O_2 + 2\,HgO.$

7) das phosphorsaure Salz Hirtzel's $\left.\begin{array}{l}PO_2\\ (NH_2Hg_2),Hg,Hg\end{array}\right\}O_6 + \left.\begin{array}{l}Hg\\ Hg\end{array}\right\}O_2.$

8) das kohlensaure Salz Millon's $\left.\begin{array}{l}C_2O_2\\ (NH_2Hg_2)_2\end{array}\right\}O_4 + 4\,HgO.$

9) das sogen. weisse Präcipitat Kane's = Bimercurammoniumchlorür $\begin{array}{l}Cl\\ N\left\{\begin{array}{l}H_2\\ Hg_2\end{array}\right.\end{array}$

B. Uebersicht über die in den Flüssigkeiten, Secreten und Excreten des thierischen Organismus enthaltenen stickstoffhaltigen Körper, und einige der wichtigsten Zersetzungsproducte derselben.

Die im folgenden Artikel zusammengestellten Körper sind diejenigen, welche bei der Untersuchung thierischer Organe, thierischer Flüssigkeiten, der Secrete und Excrete, des Thierkörpers gefunden werden. Einige derselben sind Zersetzungsproducte, die man künstlich aus anderen darstellen kann, einige können synthetisch gewonnen werden (s. Cap. IX und X).

1) Das Taurin. Es ist vielleicht das Amid eines gepaarten Radicals C_4H_4, S_2O_4 nämlich:

$$\text{Taurin} = \left.\begin{array}{l}C_4H_4,S_2O_4\\ H,NH_2\end{array}\right\}O_2.$$

Die Natur des gepaarten Radicals C_4H_4,S_2O_4 wird bei vorstehender Formel als durch das Sulphuryl S_2O_4 bestimmt (zweiatomig) angesehen. Es wäre indessen auch möglich, dass die gepaarte Säure eine andere Constitution hätte, dass sie nämlich das Radical C_4H_5, S_2O_4 enthielte. Dieses Radical wäre ein Paarling von Aethyl mit Sulphuryl und man müsste dann annehmen, dass das einatomige Aethyl jetzt die Natur dieses Radicals bestimme; da die Formel desselben unpaarzahlig ist, so ist sie einatomig zu nehmen, und die Formel vom

$$\text{Taurin wäre nun} = \left.\begin{array}{l}C_4H_5,S_2O_4\\ NH_2\end{array}\right\}O_2;$$

sie drückt einen neutralen Körper aus.

2) Das Cystin ist vielleicht $\left.\begin{matrix}C_6H_7,S_2O_4\\N\end{matrix}\right\}$ d. h. ein Nitril des Propylsulphuryls C_6H_7,S_2O_4. Doch könnte man es, wenn man für Taurin die erstere der oben geschriebenen Formeln annimmt, auch als ein Imid des zweibasischen gepaarten Radicals C_6H_6,S_2O_4 ansehen, in welchem Falle seine Formel sein würde

$$\text{Cystin} = \left.\begin{matrix}C_6H_6,S_2O_4\\H,N\end{matrix}\right\}$$

3) Das Glycocoll $C_4H_5NO_4$ ist, wie wohl kaum zu bezweifeln, Amidoessigsäure (s. oben S. 352).

4) Das Sarkosin $C_6H_7NO_4$ ebenso wohl Amidopropionsäure. Dieser Körper ist dadurch von Interesse, dass bereits drei verschiedene damit isomere Körper bekannt sind, deren Constitution sich folgendermaassen ausdrücken lässt:

Amidopropionsäure (Sarkosin)	Lactaminsäure (Lactamid)	Carbonyläthylamid (Urethan)	Amidoformylsäureäther? (Alanin)
$\left.\begin{matrix}C_6(H_4NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H,NH_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_5,NH_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_2(NH_2)O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2(?)$

5) Das Leucin $C_{12}H_{13}NO_4$ ist gewiss

$$\text{Amidocapronsäure } \left.\begin{matrix}C_{12}(H_{10}NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Es lässt sich nach Limpricht (1855) durch dasselbe Verfahren, durch welches Strecker das Alanin aus Aldehydammoniak erhielt, aus Valeralammoniak gewinnen, wenn man dieses mit Blausäure und Salzsäure kocht.

6) Das Tyrosin lässt sich als eine Aethylamidosalicylsäure ansehen, d. h. als Salicylsäure, die statt des Amids nämlich Aethylamid $N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right.$ enthält. Nimmt man dann für Salicyl die Formel $C_{14}H_4O_2$, so hat man

$$\text{Tyrosin} = \left.\begin{matrix}C_{14}\left(H_3N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right.\right)O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_{18}H_{11}NO_6$$

in diesem Falle müsste Tyrosin selbst noch zweibasisch sauer sein. Wäre seine Formel dagegen die eines

$$\text{Amidosalicylsäureäthers} = \left.\begin{matrix}C_{14}(H_3NH_2)O_2\\C_4H_5,H\end{matrix}\right\}O_4 = C_{18}H_{11}NO_6$$

so würde das Tyrosin nur einbasisch sauer sein.

7) Die Hippursäure $C_{18}H_9NO_6$ lässt sich recht gut als diejenige Amidoessigsäure betrachten, in deren Radical Acetyl $C_4H_3O_2$ ein Atom Wasserstoff durch ein Amid ersetzt ist, das selbst wiederum schon eine Substitution erlitten und Benzoyl gegen Wasserstoff aufgenommen hat. Dieses Benzoylamid würde sein $N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right.$. Bildet man aus diesem die der Amidoessigsäure entsprechende Verbindung, so hat man

$$\left.\begin{matrix}\text{Hippursäure}\\\text{Benzoylamidoessigsäure}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_4\left(H_2N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right.\right)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = C_{18}H_9NO_6.$$

Alle vorigen Verbindungen enthalten nur ein Aeq. Stickstoff.

8) Der Harnstoff ist, wie kaum zu bezweifeln, das

$$\text{Carbonyldiamid } N_2 \begin{cases} C_2O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{cases} = N_2H_4C_2O_2.$$

Die übrigen Körper

Kreatin	$C_8H_9N_3O_4$	Harnsäure	$C_{10}H_4N_4O_6$
Kreatinin	$C_8H_7N_3O_2$	Inosinsäure	$C_{10}H_6N_2O_{10} + 2HO$
Sarkin	$C_{10}H_4N_4O_2$	Glycocholsäure	$C_{52}H_{43}NO_{12}$
Allantoin	$C_8H_6N_4O_6$	Taurocholsäure	$C_{52}H_{45}NS_2O_{14}$
Xanthin	$C_{10}H_4N_4O_4$	Hyocholinsäure	$C_{54}H_{43}NO_{10}$

kennt man noch zu wenig, um ihre wahre Formel feststellen zu können. Es ist möglich, dass die Zahl ihrer Stickstoffäquivalente ohne Weiteres ausdrückt, dass sie Mono-, Di-, Tri-, Tetra-Amine sind, so dass etwa Kreatinin

$$\text{ein Triamin } N_3(C_8H_7O_2)_{'''}$$

wäre. Indessen ist es auch möglich, dass diese Körper Ammoniak- oder Ammoniumbasen sind, in welchen Wasserstoff wiederum durch Cyan oder Amid vertreten ist.

C. Uebersicht über einige Regelmässigkeiten, welche sich in der Zusammensetzung der Alkaloide finden.

Das der Chemie zuerst bekannt gewordene Alkaloid ist das Morphin. Es wurde bereits 1803 von Derosne und 1805 von Sertürner dargestellt, und 1817 von letzterem Chemiker für eine dem Ammoniak sich anschliessende wahre Basis erklärt. Nachdem hiermit die Existenz organischer Basen dargethan, folgten bald darauf die Entdeckungen des Strychnins 1818, des Brucins 1819 und des Chinins und Cinchonins 1820 durch Pelletier und Caventou.

Zu unserer Zeit ist bereits eine nicht unbedeutende Anzahl von Alkaloiden bekannt, und man hat sich verschiedentlich bemüht, ihre Constitution zu ermitteln. Diese Aufgabe ist bis jetzt noch nicht gelöst worden. Unsere gegenwärtige Kenntniss der Monamine, Diamine, Triamine etc. und der entsprechenden Amide gestattet nun wohl die Annahme, dass die in den Organen der Pflanzen erzeugten Basen in diese Gruppen sich später einmal einreihen lassen. Ueberblickt man die Formeln der gut untersuchten organischen Alkaloide, so springt eine Regelmässigkeit ihrer Zusammensetzung in die Augen, nämlich die, dass sich eine verhältnissmässig grosse Anzahl derselben unter der Formel eines Amins und Cyanürs, in welchem die αH durch einen Kohlenwasserstoff der Protylenreihe (Reihe 2, S. 26) vertreten sind, d. h. als ein Multiplum des Protyls C_2H darstellen lässt, wie folgt:

$$\text{Cinchonin} \quad C_{40}H_{24}N_2O_2 = \begin{matrix}(C_2H)_{20} \\ (NH_2)_2\end{matrix}\Big\} O_2$$

$$\text{Chinin} \quad C_{40}H_{24}N_2O_4 = \begin{matrix}(C_2H)_{20} \\ (NH_2)_2\end{matrix}\Big\} O_4$$

Aricin	$C_{40}H_{24}N_2O_6 = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{20}\\(NH_2)_2\end{matrix}\right\}O_6$
Menispermin etwa	$C_{18}H_{12}NO_2$ $C_{18}H_{11}NO_2? = \left.\begin{matrix}(C_2H)_9\\NH_2\end{matrix}\right\}O_2$
Narcein	$C_{28}H_{20}NO_{12} = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{14}\\NH_2\end{matrix}\right\}O_8 + 4HO$
Pelosin	$C_{36}H_{21}NO_6 = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{17}\\NC_2\end{matrix}\right\}O_2 + 4HO$
Corydalin	$C_{50}H_{30}NO_{20} = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{25}\\NH_2\end{matrix}\right\}O_{17} + 3HO$
Atropin	$C_{34}H_{23}NO_6 = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{17}\\NH_2\end{matrix}\right\}O_2 + 4HO$
Strychnin	$C_{42}H_{22}N_2O_4 = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{20}\\NC_2,NH_2\end{matrix}\right\}O_4$
Brucin	$C_{46}H_{26}N_2O_8 =$ Strychnin $+ C_4H_4O_4$
Morphin	$C_{34}H_{19}NO_2 + 2HO = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{17}\\NH_2\end{matrix}\right\}O_2$
Codein	$C_{36}H_{21}NO_6 = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{18}\\H,NH_2\end{matrix}\right\}O_6$
Narkotin	$C_{46}H_{25}NO_{14} = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{23}\\NH_2\end{matrix}\right\}O_{14}$
Narcein	$C_{46}H_{29}NO_{18} = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{23}\\NH_2\end{matrix}\right\}O_{14} + 4HO$
Piperin	$C_{68}H_{38}N_2O_{12} = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{34}\\(NH_2)_2\end{matrix}\right\}O_{11} + HO$
Nicotin	$C_{20}H_{14}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{10}\\N_2H_4\end{matrix}\right\}$
Aconitin	$C_{60}H_{47}NO_{14} = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{30}\\H,NH_2\end{matrix}\right\} + 14HO$
Beberin	$C_{38}H_{21}NO_6 = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{19}\\NH_2\end{matrix}\right\}O_6$
Caffein	$C_{16}H_{10}N_4O_4 = \left.\begin{matrix}(C_2H)_6\\(NC_2)_2(NH_2)_2\end{matrix}\right\}O_4$
Theobromin	$C_{14}H_8N_4O_4 =$ Caffein minus C_2H_2
Harmin	$C_{28}H_{12}N_2O_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{12}\\(NC_2)_2\end{matrix}\right\}O_2$
Pellutin	$C_{42}H_{21}NO_7 = \left.\begin{matrix}(C_2H)_{21}\\N\end{matrix}\right\}O_7$
Staphysain	$C_{32}H_{33}NO_4 = \left.\begin{matrix}C_{32}H_{31}\\NH_2\end{matrix}\right\}O_4$

D. Uebersicht über die Basen des Steinkohlentheers.

A. W. Hofmann untersuchte 1843 (s. *Ann. d. Ch. u. Ph. XLVII. 37*) zuerst nach den vorausgegangenen älteren Arbeiten von Unverdorben, Runge und Laurent die Producte der trocknen Destillation der Steinkohlen specieller auf die darin enthaltenen Basen. Die von Hofmann dabei angewandte Methode, den Rohproducten diese Körper dadurch zu entziehen, dass man grosse Massen derselben wiederholt mit Säuren behandelt, und dadurch die in Wasser löslichen Salze der darin enthaltenen Basen erhält, wodurch diese Körper von den Brenzölen, indifferenten Körpern, wie Alkoholen, Kohlenwasserstoffen, schon der Hauptmenge nach getrennt werden, ist später von allen Chemikern bei Behandlung derartiger Körper beibehalten.

Hat man Steinkohlentheer zu behandeln, so destillirt man denselben zunächst im Grossen und fängt in Fractionen von mehreren Pfunden Gewicht das Destillat auf. Zuerst geht Wasser mit Oelen über, die leichter sind als Wasser. Dann folgen schwerere, die bei den höchsten Siedepunkten übergehenden erstarren gewöhnlich durch die grossen Mengen Naphthalin, welche sie enthalten. Alle diese Producte sind begleitet von Wasser und Ammoniak.

Zur Trennung der in diesen Producten enthaltenen basischen Körper leitet man nun entweder Salzsäuregas in die ölförmigen Destillationsproducte, um die salzsauren Salze der darin enthaltenen Basen zu erzeugen, und schüttelt die Flüssigkeit dann mit Wasser, worin die salzsauren Basen sich lösen. Oder man schüttelt jene Destillationsproducte mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zu demselben Zweck.

Nach dieser Behandlung überlässt man die Mischungen eine Zeit lang der Ruhe, wodurch die wässrige Flüssigkeit sich von den öligen oder theerartigen Körpern abscheidet. Man trennt erstere mechanisch von den letzteren, und dunstet die saure Lösung ein, um zunächst eine concentrirte Lösung der Basen zu erhalten.

Diese concentrirte Flüssigkeit enthält immer noch mehr oder weniger von den Brenzölen gelöst, von denen die Basen getrennt werden müssen.

Diese Trennung, so wie die der verschiedenen Basen von einander, bewerkstelligt man im Allgemeinen durch folgende Mittel.

1) Man fügt zu der conc. sauren Lösung Kali, macht also die Basen frei, welche sich in Form einer öligen Flüssigkeit ausscheiden. Dieses Oel trennt man mechanisch vom Wasser, destillirt es fractionirend und gewinnt dabei in den erst übergehenden Destillaten vorzugsweise die flüchtigeren, in dem später übergehenden Destillate die weniger flüchtigen Basen. Diese fractionirte Destillation muss, wie es bei dergleichen Arbeiten gewöhnlich ist, mehrfach wiederholt, und wenn man dabei die Absicht hat, die Basen so viel als möglich rein darzustellen, in einem Wasserstoffstrome vorgenommen werden, weil sich diese Basen bei höheren Temperaturen oxydiren und stark braun färben.

Arbeitet man mit sehr grossen Massen, so destillirt man auch wohl den sauren wässrigen Auszug des Theers mit Kalkmilch, neutralisirt das Destillat mit Salzsäure oder Schwefelsäure und dunstet ein, um zuerst die concentrirte Lösung der Basen zu gewinnen. Diese concentrirte Lösung wird dann mit Kali versetzt, wobei die ölförmigen Basen sich auf der wässrigen Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Kali's ausscheiden.

2) Zur Befreiung von dem Brenzöle sättigt man eine solche Fraction wieder mit Salzsäure oder Schwefelsäure und concentrirt die Lösung gehörig, oder man wendet die ursprüngliche concentrirte Lösung der salzsauren oder schwefelsauren Basen an und schüttelt diese mit Aether. Der Aether löst jene Brenzöle und es scheidet sich nun in dem Gefässe durch Ruhe die ätherische gefärbte Schicht, von der wässrigen, schwereren Lösung der Basen. Man hebt die ätherische Flüssigkeit ab, und schüttelt auf's Neue mit Aether, und fährt in der angegebenen Weise fort, bis man den Basen die Brenzöle entzogen hat.

3) Zur genauen Trennung von einander neutralisirt man die nach 1 und 2 vorläufig gereinigten und getrennten Basen mit Säuren, womit dieselben gut krystallisirbare Salze bilden, und trennt diese Salze durch Krystallisation.

Die Trennung der Basen durch Erzeugung krystallisirbarer Salze und Doppelsalze und fractionirtes Fällen und Krystallisiren der Lösungen von Gemengen derselben hat Hofmann mit vielem Erfolge und sehr häufig angewandt. Die Darstellung der Doppelsalze der salzsauren Basen mit Platinchlorid, Goldchlorid und Quecksilberchlorid führt sehr häufig zum Ziele, da die Doppelsalze verschiedener bisweilen sehr ungleich löslich sind.

Im Lauf der Arbeit, welche Hofmann über den Steinkohlentheer anstellte, wies er nach, dass Anilin und Chinolin die gewöhnlichsten Basen desselben sind. Er zeigte, dass das Anilin identisch sei mit Unverdorben's Krystallin und Runge's Kyanol, dass ferner Runge's Leucol identisch sei mit dem Chinolin.

Später sind die Producte der trocknen Destillation der Steinkohle (bituminösem Schiefer) in derselben Richtung mehrfach in Angriff genommen (vergl. S. 184) und specieller namentlich 1846 von Anderson und noch später von Grev. Williams (1855 u. 1856) untersucht worden. Nach den Arbeiten dieser Chemiker enthält der Steinkohlentheer:

1) Aus der Chinolinreihe (Leucolreihe)

Chinolin $C_{18}H_7N$ im Destillate von 177—174° (Hofmann),
Lepidin $C_{20}H_9N$ „ „ „ 252—257° (Williams),
Cryptidin $C_{22}H_{11}N$ „ „ „ 274 (Williams).

2) Aus der Pyridinreihe die von Anderson entdeckten Basen

Pyridin $C_{10}H_5N$ in den bei 115° siedenden Fractionen,
Picolin $C_{12}H_7N$, Lutidin $C_{14}H_9N$, Collidin $C_{16}H_{11}N$ } in den bei 150—155° siedenden Fractionen. (Williams).

3) Aus der Ammoniakreihe, Ammoniak und ohne Zweifel auch die niederen Glieder der Reihe der Ammoniakbasen, wie Methylamin, Aethylamin etc. und Anilin, wie schon oben angegeben.

4) Aus der Reihe der Pyrrolbasen, Pyrrol (Runge, Anderson).

E. Uebersicht über die Basen in dem Theere der trocknen Destillation thierischer Stoffe.

Die Producte der Destillation thierischer Stoffe charakterisiren sich durch den Reichthum an Ammoniak und stickstoffhaltigen anderen Verbindungen, welche bei der Zerstörung des stickstoffreichen Materials, aus dem sie entstehen, sich bilden. Diese Körper ertheilen dem Rohproducte eine starke alkalische Reaction, während die Producte der trocknen Destillation der Steinkohle weniger alkalisch, die der Braunkohlen und Hölzer sauer sind.

Die Producte der trocknen Destillation thierischer Materien sind in neuerer Zeit besonders von Anderson untersucht worden.

Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen ist es bei solchen Arbeiten durchaus nothwendig, sehr grosse Mengen in Angriff zu nehmen. Man unterwirft das Rohmaterial zunächst einer fractionirten Destillation, beobachtet, bei welchem Temperaturgrade die Flüssigkeit zu sieden anfängt und sammelt der Reihe nach eine hinreichende Anzahl Fractionen von immer höher liegenden Siedepunkten. Mit jeder Fraction beginnt eine neue Arbeit, die in derselben Art und Weise vollführt wird.

Die Fractionen, wenigstens einige derselben scheiden, sich nach längerem Stehen in eine wässrige und ölige Schicht, die man mechanisch von einander trennt.

Jede dieser Schichten enthält basische, indifferente und saure Körper; die wässrige wird stets kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium, Cyanammonium, und die dem Ammoniak zunächst verwandten Basen Methylamin, Aethylamin etc. enthalten.

Zur Bestimmung der Basen in der öligen Schicht schüttelt man dieselbe zunächst mit einer angemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure, die Basen werden dadurch gebunden und vom Wasser aufgenommen. Man trennt das Oel davon, schüttelt dieses von Neuem mit wässriger Schwefelsäure und wiederholt dieses so lange, als noch Basen aus dem Oele aufgenommen werden. Man verfährt im Grunde so, wie Hofmann zuerst den Steinkohlentheer behandelte.

Das rückständige Oel kann nun noch zur Bestimmung der indifferenten Oele oder der darin enthaltenen Säuren dienen.

Anderson machte zuerst die Beobachtung, dass die Schwefelsäure neben den stärkeren Basen A. Ammoniakbasen und B. Pyridinbasen, eine dritte Klasse C. sehr schwacher Basen enthält, welche beim Siedepunkt der wässrigen sauren Flüssigkeit nicht mehr von der Schwefelsäure gebunden werden, sondern abdestilliren. Er nannte sie Pyrrol-

basen, weil sie die Eigenschaft haben, einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan stark zu röthen, die RUNGE an dem von ihm Pyrrol benannten Körper des Steinkohlentheers beobachtete.

Man trennt nun, indem man die durch Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit destillirt, die Pyrrolbasen von den übrigen starken Basen, welche als schwefelsaure Salze in der Retorte zurückbleiben.

Die Pyrrolbasen C. gehen dabei nicht sogleich rein über, es folgen ihnen geringe Mengen der stärkeren. Sie sind ölartig, man trennt sie mechanisch von dem Wasser mit dem sie überdestilliren und destillirt sie fractionirend. Sie fangen bei 120° an zu destilliren, der Siedepunkt steigt dann bis auf 200°. Alle Fractionen gehen als farblose Flüssigkeiten über, röthen sich aber bald an der Luft.

Die einzelnen Fractionen schüttelt man mit kleinen Mengen verdünnter Schwefelsäure, welche die mit übergegangenen geringen Mengen der stärkeren Pyridinbasen in die wässrige Lösung überführt, während die Pyrrolbasen als Oel auf der sauren Flüssigkeit schwimmen. Man trocknet dieses Oel, nachdem man es von dem sauren Wasser abgehoben hat, mittels Kali und rectificirt fractionirend. Die grösseren Mengen gehen bei 132 bis 138° über, bei 143° nur noch sehr wenig. Nach 15 Rectificationen ging fast Alles bei 134,5° bis 138° über, und diese Mengen sind ziemlich reines, indessen noch nicht ganz reines Pyrrol. Sie enthalten noch eine Beimengung, die beim Destilliren mit conc. Kalilauge vom Kali gebunden wird. Man findet nämlich nachher im Kali Valeriansäure und Propionsäure, welche sich durch Einwirkung des Kali's auf jene beigemengten nicht näher bestimmbaren Körper bilden. Von der Kalilösung aber destillirt dabei

Das Pyrrol C_8H_5N ab. Es ist eine schwache Base, welche den mit Salzsäure benetzten Fichtenspan stark röthet und mit Quecksilberchlorid eine Verbindung $C_8H_5N, 4\,HgCl$ liefert.

Das Pyrrol zersetzt sich beim Kochen mit Säuren und giebt dabei Pyrrolroth $C_{24}H_{14}N_2O_2$.

Es ist wahrscheinlich, dass neben dem Pyrrol ANDERSON's noch andere ähnliche Basen vorkommen, und später, wenn die grossen Schwierigkeiten der Gewinnung und Trennung derartiger Körper überwunden worden sind, aufgefunden werden dürften.

Die Pyridinbasen B. und die Ammoniakbasen A. sind in dem durch Schwefelsäure sauren Wasser enthalten, womit man das Rohmaterial oder die daraus beim Rectificiren erhaltenen Fractionen geschüttelt und wovon man die oben beschriebenen Pyrrolbasen abdestillirt hat Sie sind stärkere Basen und bleiben daher, der Hauptmenge nach, in der Retorte an Schwefelsäure gebunden zurück.

Hat man die Absicht, diese Pyridinbasen und Ammoniakbasen für sich erst zu untersuchen, so kocht man die schwefelsaure Lösung in offenen Gefässen und treibt dadurch die Pyrrolbasen aus. Dann destillirt man die Flüssigkeit mit überschüssigem Kalk.

Es gehen nun mit dem Wasser die durch den Kalk frei gemachten Ammoniakbasen und Pyridinbasen über. Man löst in dem wässrigen

Destillate festes Aetzkali auf, wodurch sich die Pyridinbasen, mit Ammoniak gemengt, ölförmig ausscheiden. Man hebt die Oelschicht ab. In der darunter befindlichen Kalilauge finden sich noch Ammoniakbasen gelöst, die man durch Destilliren austreibt; man lässt dabei den Dampf durch 2 abgekühlte Vorlagen streichen und darauf in einem mit Salzsäure versehenen Apparate absorbiren; durch Abdunsten erhält man dann ein Gemenge der Salmiake der Ammoniakbasen, woraus man die einzelnen Basen abzuscheiden hat.

Die ölförmigen Basen hat man nun gleichfalls in die einzelnen Ammoniak- und Pyridinbasen zu zerlegen.

Anderson hat bis jetzt in diesen beiden Producten nachgewiesen:

die Ammoniakbasen,		Pyridinbasen.		
Methylamin	C_2H_5N	*Pyridin	$C_{10}H_5N$	geht über bei circa 115—120°.
Aethylamin	C_4H_7N	*Picolin, isomer mit Anilin	$C_{12}H_7N$	geht über bei circa 132—137°.
Propylamin	C_6H_9N	*Lutidin, isomer mit Toluidin	$C_{14}H_9N$	geht über bei circa 154°.
*Butylamin, Petinin	$C_8H_{11}N$	*Collidin	$C_{16}H_{11}N$	geht über bei circa 178—180°.
Amylamin	$C_{10}H_{13}N$	Anilin	$C_{12}H_7N$	geht über bei 182°.
Caproylamin (?)	$C_{12}H_{15}N$.			

Die mit einem Stern bezeichneten Basen sind bei dieser Arbeit so wie bei einer früheren über die Basen des Steinkohlentheers von Anderson entdeckt.

Was nun die Trennung dieser Basen anbetrifft, so fällt diese den analytischen Methoden anheim. Im Allgemeinen lässt sich darüber Folgendes sagen:

1) Die Salmiake der Ammoniakbasen, wie Methylamin, Aethylamin, Butylamin, Amylamin, sind in Alkohol löslich und können durch wiederholtes Auflösen der durch Eindunsten in feste Form gebrachten rohen Salmiake vom gewöhnlichen Salmiak NH_4Cl getrennt werden. Fügt man zu der conc. wässrigen Lösung, die mehrere solcher Salmiake enthält, eine grosse Menge Aetzkali in fester Form hinzu, so scheiden sich die Basen von höherem Kohlenstoffgehalte, wie Butylamin, Amylamin, in Gestalt einer Oelschicht an der Oberfläche der Lauge aus.

2) Die Basen der Ammoniakreihe werden durch salpetrige Säure zersetzt (s. S. 42 u. 253). Anderson hat deshalb zur Reindarstellung der Pyridinbasen die Rohproducte, worin sie enthalten sind, mit Salpetersäure behandelt. Die Pyridinbasen werden durch Salpetersäure nicht so leicht zerstört, während z. B. Anilin dadurch in Phenylalkohol und weiter verwandelt wird. Man kann folglich die Pyridinbasen auf solchem Wege von Anilin befreien.

3) Die fractionirte Destillation ist hierbei wie in anderen Fällen, wo man es mit Körpern von verschiedenen Siedepunkten zu thun hat, anzuwenden.

4) Fractionirtes Ausfällen der salzsauren Lösungen jener Basen mit Platinchlorid und Goldchlorid führt nicht selten zur Trennung einer und der anderen Base von mehreren anderen.

5) Durch fractionirtes Umkrystallisiren der Platinchloriddoppelsalze und Goldchloriddoppelsalze gelingt es häufiger, Fractionen der Doppelsalze von constantem Platingehalte und Goldgehalte zu gewinnen.

VIII. CAPITEL.

TYPUS $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_4$ UND $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_6$. HYPEROXYDE.

Diejenigen chemichen Verbindungen, welche von den meisten Chemikern Hyperoxyde genannt werden, sind indifferente Körper, welche weder als Basen noch als Säuren angesehen werden können. Wir kennen wenigstens keine in fester Form darstellbaren Salzreihen, in welchen Hyperoxyde einen integrirenden Bestandtheil ausmachen, obwohl von dem einen und anderen Hyperoxyde eine Verbindung mit einer einzelnen Säure existirt. So z. B. enthält das auf elektrolytischem Wege aus Salpetersäure dargestellte Silberhyperoxyd stets Salpetersäure, diese Verbindung steht aber isolirt unter den Silbersalzen da, und es gelingt nicht, mit der grösseren Anzahl der bekannten Säuren entprechende Hyperoxydsalze darzustellen. Einige Hyperoxyde lösen sich in einer und der anderen Säure in geringer Menge auf, aber schon beim Concentriren solcher Lösung zerfällt das Hyperoxyd in Sauerstoff und Oxydsalz. So lösen z. B. Essigsäure, Weinsäure, Arsensäure, Phosphorsäure, wie Schönbein beobachtet hat, geringe Mengen Bleihyperoxyd, wenn man diese Säuren auf Mennige einwirken lässt. Die bis jetzt bekannt gewordenen Hyperoxyde sind folgende:

I. Hyperoxyde von Metallen:

Wasserstoffhyperoxyd	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_4 + xHO$	Natriumhyperoxyd	$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}O_6$ (?)
Bariumhyperoxyd	$\left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}O_4$	Lithionhyperoxyd	Formel ?
Calciumhyperoxyd	$\left.\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right\}O_4 + xHO$	Bleihyperoxyd	$\left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\}O_4$
Strontiumhyperoxyd	$\left.\begin{matrix}Sr\\Sr\end{matrix}\right\}O_4 + xHO$	Manganhyperoxyd	$\left.\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right\}O_4$
Zinkhyperoxyd	$\left.\begin{matrix}Zn\\Zn\end{matrix}\right\}O_4 + xHO$	Silberhyperoxyd	$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O_4$
Kaliumhyperoxyd	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O_6$	Kupferhyperoxyd	$\left.\begin{matrix}Cu\\Cu\end{matrix}\right\}O_4$ (?)

Wismuthhyperoxyd Formel ?

Zur Darstellung dieser Hyperoxyde haben wir mehrere Methoden, nämlich:

1) Directe Oxydation mittels freien Sauerstoffs;

2) Die Oxydation eines in Wasser gelösten Oxyds oder Salzes mittels Wasserstoffhyperoxyds;

3) Die Oxydation eines Metalls durch Ozon;

4) Die Behandlung eines in Kalilauge vertheilten Oxyds mit Chlor;

5) Die Elektrolyse von Salzlösungen, wobei sich das Hyperoxyd an der Anode ausscheidet.

1) Das Wasserstoffhyperoxyd $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_4$ ist 1818 von Thenard entdeckt und untersucht worden. Die meisten der unten angegebenen Eigenschaften dieses Körpers sind von demselben Chemiker ermittelt.

Es bildet sich, wenn Kalium-, Natrium-, Barium-, Strontium- oder Calciumhyperoxyd mit verdünnter Salzsäure oder mit anderen verdünnten Säuren, die mit den Basen jener Hyperoxyde ein lösliches Salz bilden, zersetzt werden.

Man stellt es stets aus Bariumhyperoxyd dar.

In verdünnte, durch eine Kältemischung abgekühlte Salzsäure trägt man ein Quantum Bariumhyperoxyd ein und fällt, wenn dieses gelöst ist, den Baryt durch Schwefelsäure aus, bis diese Säure ein wenig vorwaltet. Dann trägt man eine neue Menge Bariumhyperoxyd ein, fällt den Baryt wiederum durch Schwefelsäure und fährt so fort, bis das Wasser so viel als möglich Wasserstoffhyperoxyd gelöst enthält. Die Flüssigkeit, welche neben Wasserstoffhyperoxyd Salzsäure und den zuletzt hinzugefügten geringen Ueberschuss von Schwefelsäure enthält, bringt man mit schwefelsaurem Silberoxyd in Berührung, wodurch die Salzsäure entfernt wird. Das dafür in Lösung gehende Aequivalent Schwefelsäure wird dann endlich durch kohlensauren Baryt, womit man die Lösung längere Zeit in Berührung lässt, entfernt (Thenard). Man kann das Bariumhyperoxyd auch durch wässrige Flusssäure oder Kieselflusssäure zerlegen, wobei unlösliches Fluorbarium oder Kieselfluorbarium gebildet werden, während Wasserstoffhyperoxyd in Lösung geht (Pelouze).

2) Das Bariumhyperoxyd $\left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}O_4$ ist eins der wichtigsten Hyperoxyde. Man geht von eben diesem aus, um andere Hyperoxyde zu erhalten.

Es bildet sich, wenn trockner reiner Baryt in einem Strome trockner Luft oder trocknen Sauerstoffs schwach geglüht wird (Gay-Lussac und Thenard).

Streut man auf schwach glühenden Baryt nach und nach chlorsaures Kali, so kommt er ins Glühen. Wasser löst nachher das Chlorkalium auf und hinterlässt Bariumhyperoxydhydrat (Wöhler).

Durch Zusammenbringen der wässrigen Lösung des Wasserstoff-

hyperoxyds mit den Lösungen der Hydrate des Calciumoxyds und Strontiumoxyds erhält man

3) Das Calciumhyperoxdhydrat $\left.\begin{matrix}Ca\\Ca\end{matrix}\right\}O_4 + xHO$;

4) Das Strontiumhyperoxydhydrat $\left.\begin{matrix}Sr\\Sr\end{matrix}\right\}O_4 + xHO$.

Durch Zusammenbringen des Wasserstoffhyperoxyds mit den Oxydhydraten vom Zink oder Kupfer, bilden sich

5) Zinkhyperoxydhydrat;

6) Kupferhyperoxydhydrat.

Durch Chloriren bei Gegenwart starker Basen, indem man z. B. ein Oxydhydrat in Kali- oder Natronlauge vertheilt und Chlor in die kaltgehaltene Lösung leitet, oder unterchlorigsaure Salze dazu fügt, bilden sich aus den Oxydulen und Oxyden von Mangan, Blei, Wismuth

7) Manganhyperoxyd $\left.\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right\}O_4$

8) Bleihyperoxyd $\left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\}O_4$

9) Wismuthhyperoxyd Formel?

Durch Verbrennen des Metalls in trocknem Sauerstoffe bilden sich:

10) Kaliumhyperoxyd $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O_6$ (Gay-Lussac und Thenard);

11) Natriumhyperoxyd $\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}O_6$ (Gay-Lussac und Thenard);

12) Lithionhyperoxyd? Es bildet sich beim Glühen von Lithionhydrat (Berzelius).

Bei der Elektrolyse der Lösung des salpetersauren Silbers setzt sich am positiven Pole ein salpetersäurehaltiges Hyperoxyd ab. Es ist zuerst von Ritter beobachtet. Fischer entdeckte den Salpetersäuregehalt desselben.

Das Ozon erzeugt direct Hyperoxyde. Schönbein stellte

13) das Silberhyperoxyd $\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O_4$

direct durch Oxydiren von Silberblech durch Ozon dar, indem er Silberblech lange Zeit der Einwirkung ozonisirter Luft aussetzte.

Das Bariumoxyd und Manganoxyd oxydiren sich beim Erhitzen ihrer niederen Oxyde direct bis zu Hyperoxyd. Boussingault hat in neuerer Zeit die Darstellung des Bariumhyperoxyds im Grossen für industrielle Zwecke empfohlen, und ebenso hat man vorgeschlagen, von der Beobachtung Forchhammer's, dass das kohlensaure Manganoxydul, wenn es an der Luft auf 260° erhitzt wird, zum grossen Theile in Manganhyperoxyd übergeht, Nutzen zu ziehen, um die Massen von Manganchlorür und schwefelsaurem Manganoxydul, die bei der Fabrication des Chlors, Chlorkalks in den Fabriken erzeugt werden, wiederum in Braunstein zu verwandeln.

Das Verhalten mehrerer Hyperoxyde ist sehr merkwürdig. Die einzelnen Hyperoxyde reagiren auf andere Körper durchaus nicht gleich,

sondern dermaassen verschieden, dass man dieselben keineswegs als Glieder einer Reihe ansehen darf, in welcher das eine Glied dem anderen analog sich verhält. Die oben verzeichneten Hyperoxyde müssen in mindestens zwei Gruppen vertheilt werden.

Bringt man Wasserstoffhyperoxyd mit Kohle, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium oder Osmium zusammen, so erfolgt, besonders wenn diese Metalle im Zustande feinster Vertheilung angewandt werden, Ausscheidung von Sauerstoff, das Wasserstoffhyperoxyd zersetzt sich in Wasser und freien Sauerstoff, und jene Körper, welche diese Zersetzung bewirken, bleiben dabei ganz unverändert, sie oxydiren sich nicht.

Bringt man Wasserstoffhyperoxyd mit Platinoxydhydrat, Goldoxyd, Silberoxyd, oder Quecksilberoxyd zusammen, so wird das Wasserstoffhyperoxyd ebenfalls in Wasser und Sauerstoff zerlegt, zugleich geben aber auch diese Oxyde ihren Sauerstoff mit ab, indem sie zu Metall reducirt werden.

Andere Oxyde bewirken blos eine Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds in Wasser und Sauerstoff, ohne dass sie selbst verändert werden. So verhält es sich, wenn man Manganhyperoxyd und Manganoxyd, Kobaltoxyd, Massicot mit Wasserstoffhyperoxyd zusammenbringt. Es erfolgt eine sehr heftige Zersetzung des letzteren, ohne dass diese Oxyde höher oxydirt oder reducirt würden. Weniger heftig, aber in ganz gleicher Weise zersetzend, wirken Eisenoxydhydrat, die Oxydhydrate von Kali, Natron, der Talkerde und eine Menge von Salzen. Auch der Blutfaserstoff, das Parenchym der Lunge, Niere, Milz, wirkt zersetzend auf Wasserstoffhyperoxyd, ohne dass die Substanz derselben dabei eine Veränderung erleidet, während geronnenes Eiweiss, Leim und Harnstoff ohne Wirkung darauf sind.

Eine noch andere Wirkung äussern Mennige und Bleihyperoxyd auf Wasserstoffhyperoxyd. Diese Oxyde bedingen nämlich wie vorige eine Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds, bleiben dabei aber nicht unverändert. Sie werden zu Bleioxyd reducirt und geben also bei der Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds einen Theil von ihrem eignen Sauerstoffgehalte ab.

Eine grosse Anzahl von anderen Verbindungen erleiden durch Wasserstoffhyperoxyd eine Oxydation. Die oben erwähnte Darstellung der Hyperoxyde durch Oxydation von Oxyden und Oxydhydraten mittels Wasserstoffhyperoxyd gehört hierher. Es oxydiren sich ferner bei Berührung mit Wasserstoffhyperoxyd: Selen zu Selensäure, Kalium und Natrium, Arsen zu Arsensäure, Molybdän zu Molybdänsäure, Wolfram zu Wolframsäure und auch mehrere Schwefelmetalle u. a. K. erleiden durch Wasserstoffhyperoxyd eine Oxydation.

Was die übrigen Hyperoxyde anbetrifft, so muss hier wenigstens ihr Verhalten zu Salzsäure hervorgehoben werden.

Gewiss ist es eine auffallende Erscheinung, dass das Bariumhyperoxyd, Calcium-, Strontiumhyperoxyd, die Hyperoxyde der Alkalimetalle und das Wasserstoffhyperoxyd nicht Chlor entwickeln, wenn man sie mit freier Salzsäure unter Wasser zusammenbringt. Alle diese Hyper-

oxyde liefern eben beim Zusammenbringen mit Salzsäure Wasserstoffhyperoxyd.

Dadurch aber bilden diese eben genannten Hyperoxyde eine Gruppe, die sich von einer anderen Gruppe, in welcher man den Braunstein, das Bleihyperoxyd und andere zu vereinigen hat, unterscheidet, da diese letzteren alle mit Salzsäure Chlor entwickeln.

Jene merkwürdigen oben zuerst angeführten Reductionen, welche gewisse Oxyde erleiden, wenn man sie mit Wasserstoffhyperoxyd behandelt, hat man häufig als durch Katalyse bedingte Zersetzungen angesehen. Man hat sie mit der Wirkung eines Fermentes auf Körper, welche durch Einfluss derselben in Gährung übergehen, verglichen.

Betrachtet man die Fermente als in Zersetzung begriffene Molecule, deren Atome eben, indem sie aus dem zerfallenden Molecule austreten, nicht ruhende, sondern bewegte materielle Punkte sind, so kann man sich allerdings vorstellen, dass solche bewegte Atome die in einem anderen Molecule angehäuften Atome erschüttern und dadurch dieses andere Molecul zerfallen machen können. Das Wasserstoffhyperoxyd nun zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und kann also auch als ein in sogenannter Selbstzersetzung begriffener Körper angesehen werden. Die reducirende Wirkung, die es auf andere Oxyde ausübt, hat man deshalb aus der Annahme zu erklären versucht, der Zustand der Selbstzersetzung, in welchem das Wasserstoffhyperoxyd sich befindet, übertrage sich auf jene Oxyde, und somit erfolge auch deren Zersetzung in Metall und Sauerstoff.

Eine andere Ansicht von diesen Zersetzungen und von der Constitution der Hyperoxyde hat Schönbein in neuerer Zeit ausgesprochen. Derselbe hat durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen, dass ozonisirter Sauerstoff in Berührung mit Wasserstoffhyperoxyd in gewöhnlichen Sauerstoff sich verwandelt, wobei das Wasserstoffhyperoxyd zugleich in Wasser und Sauerstoff zerfällt.

Ebenso werden nach dessen Versuchen Uebermangansäure und Chromsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salpetersäure, ferner in Essigsäure gelöstes Manganhyperoxyd, Bleihyperoxyd und in kalter Salpetersäure gelöstes Silberoxyd, durch Wasserstoffhyperoxyd zu Oxydul oder Oxyd reducirt, wobei das Wasserstoffhyperoxyd stets selbst in Wasser und Sauerstoff zerfällt.

Eisenoxydsalzlösungen und eine reine Chromsäurelösung zersetzen das Wasserstoffsuperoxyd, dabei aber wird weder die Chromsäure noch das Eisenoxyd reducirt.

Aus diesen und anderen Thatsachen, die oben besprochen worden sind, schliesst Schönbein, es möge der Sauerstoff in drei verschiedenen Zuständen existiren, die man mit den positiven, negativen und indifferenten Zuständen der Elektricität vergleichen könne.

Es sei z. B. das Ozon nichts Anderes als elektrisch erregter Sauerstoff. Man sehe das Ozon einmal als negativ erregten Sauerstoff an und bezeichne somit das Ozon mit $-$ O. Der Sauerstoff vermöge ferner in einen positiv erregten Zustand überzugehen, in dem man ihn mit $+$ O

zubezeichnen hätte, und endlich existire er auch im indifferenten Zustande (+ —) O. Dieses vorausgesetzt, wären die Oxyde und Hyperoxyde als Verbindungen von Metallen und Oxyden mit + O, oder — O, anzusehen. Bezüglich der Hyperoxyde kann man nun zwei Klassen unterscheiden, nämlich

1) Ozonide, welche einen Theil ihres Sauerstoffs in demselben Zustande enthalten, wie das Ozon. Bezeichnet man ozonisirten Sauerstoff mit dem — Zeichen (was willkürlich ist, das — Zeichen soll nur einen Gegensatz des Zustandes zu dem durch das + Zeichen unterschiedenen ausdrücken), so enthalten diese Hyperoxyde den Sauerstoff in zwei verschiedenen Zuständen, eine gewisse Anzahl Sauerstoffatome in dem Zustande — O. Hierher würden gehören:

Manganhyperoxyd, Bleihyperoxyd, Wismuthhyperoxyd, Silberhyperoxyd, und man könnte diesen dann noch beizählen: Uebermangansäure, Chromsäure, Vanadinsäure und die Sesquioxyde vom Nickel und Kobalt.

Alle Ozonide entwickeln mit Salzsäure Chlor, mit Iodwasserstoff Iod, mit Bromwasserstoff Brom, und kein Ozonid bildet, wenn es unter Wasser mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure zusammengebracht wird, Wasserstoffhyperoxyd.

2) Antozonide, welche eine gewisse Anzahl ihrer Sauerstoffäquivalente in dem entgegengesetzten Zustande enthalten, der mit + zu bezeichnen ist, wenn man den Zustand, in dem der Sauerstoff im Ozon sich befindet, durch das — Zeichen ausgedrückt hat. Hierher gehören die Hyperoxyde vom

Barium, Calcium, Strontium und das Wasserstoffhyperoxyd.

Keins dieser Hyperoxyde entwickelt mit Salzsäure Chlor, und alle diese Hyperoxyde liefern mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Salzsäure Wasserstoffhyperoxyd, wenn sie unter Wasser mit einer dieser Säuren zusammengebracht werden.

Die Annahme, dass gewisse Hyperoxyde und Oxyde + O andere — O ganz oder als einen Theil ihres Sauerstoffs enthalten, gestattet dann eine Erklärung jener merkwürdigen Zersetzungen, welche gewisse Oxyde und Hyperoxyde bei der Berührung mit Wasserstoffhyperoxyd erleiden. Indem + O und — O zu indifferentem Sauerstoff = (+ —) O sich vereinigen, trennt sich der nun indifferent gewordene Sauerstoff vom Metall oder Metalloxyd einerseits, und vom Wasserstoffsuperoxyd andererseits ab. Es sei die Formel

des Wasserstoffhyperoxyds $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + (+\ O_2)$,

des Bariumhyperoxyds $\left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}O_2 + (+\ O_2)$,

und nun im Gegensatze hierzu die Formel des

Manganhyperoxyds $\left.\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right\}O_2 + (-\ O_2)$,

Platinoxydhydrats $\left.\begin{matrix}Pt''\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + (-\ O_2)$,

so kann man sich denken, dass beim Zusammentreffen z. B. von Mangan-

hyperoxyd und Wasserstoffhyperoxyd eine Zersetzung nach folgender Gleichung einträte

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + (+\,O_2) + \left.\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right\}O_2 + (-\,O_2) = 2.\ \left.\begin{matrix}Mn\\H\end{matrix}\right\}O_2 + (+\,-)\,O_4.$$

Auf gleiche Weise lassen sich die übrigen Zersetzungen erklären. Was die Salzsäure und das Chlor, die Bromwasserstoffsäure und das Brom, die Iodwasserstoffsäure und das Iod anbetrifft, so betrachtet SCHÖNBEIN Chlor, Iod, Brom nicht als Elemente, sondern, der alten Theorie gemäss, als Oxyde noch nicht isolirter Radicale Murium, Bromium, Iodium, und zwar als Ozonide. Das Chlor ist demgemäss Muriumhyperoxyd und die Formel

$$\text{des Chlors} = MuO + (-\,O).$$

Betrachtet man nun einige Reactionen, z. B. die der Salzsäure auf Braunstein einerseits und die auf Bariumhyperoxyd andererseits, so wären diese folgendermaassen zu interpretiren.

Die Salzsäure, deren Formel jener Theorie gemäss $= \left.\begin{matrix}Mu\\H\end{matrix}\right\}O_2$ ist, muss beim Zusammentreffen mit Bariumhyperoxyd nothwendig Wasserstoffhyperoxyd und salzsauren Baryt liefern, denn man hat

Bariumhyperoxyd. Salzsaurer Baryt.

$$\left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}O_2 + (+\,O_2) + 2.\ \left.\begin{matrix}Mu\\H\end{matrix}\right\}O_2 = 2.\ \left.\begin{matrix}Mu\\Ba\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 + (+\,O_2).$$

Wirkt Salzsäure dagegen auf Braunstein ein, so hat man

Manganhyperoxyd. Salzsäure.

$$\left.\begin{matrix}Mn\\Mn\end{matrix}\right\}O_2 + (-\,O_2) + 4.\ \left.\begin{matrix}Mu\\H\end{matrix}\right\}O_2 =$$

Salzsaures Manganoxydul.

$$= \left.\begin{matrix}Mu\\Mu\end{matrix}\right\}O_2 + (-\,O_2) + 2.\ \left.\begin{matrix}Mu\\Mn\end{matrix}\right\}O_2 + 2.\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

II. Hyperoxyde organischer Säureradicale.

Diese merkwürdigen Körper sind erst kürzlich entdeckt worden. B. C. BRODIE (*Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. CVIII. S. 79*) stellte 1858 die beiden ersten Verbindungen der Art, das Hyperoxyd des Benzoyls und Acetyls dar.

Sie entstehen, wenn man gemischte Anhydride vom Wasserstofftypus und Anhydride vom Wassertypus auf das Bariumhyperoxyd einwirken lässt.

$$\text{Benzoylhyperoxyd}\ \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_{28}H_{10}O_8$$

entsteht, wenn äquivalente Mengen Chlorbenzoyl und Bariumhyperoxyd unter Wasser mit einander gemischt werden.

Chlorbenzoyl. Benzoylhyperoxyd. Chlorbarium.

$$\left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}O_4 + 2\ \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_4 + 2\ \left.\begin{matrix}Ba\\Cl\end{matrix}\right\}$$

das hierbei gebildete Benzoylsuperoxyd löst sich in wasserfreiem Aether und wird durch Umkrystallisiren aus solcher Lösung rein erhalten

Acetylhyperoxyd $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4 = C_8H_6O_8$

entsteht, wenn man unter wasserfreiem Aether Bariumhyperoxyd und Essigsäureanhydrid zusammenmischt.

$$\left.\begin{matrix}Ba\\Ba\end{matrix}\right\}O_4 + 2\ \underset{\text{Essigsäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Acetylhyperoxyd.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4} + 2\ \underset{\text{Essigs. Baryt.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2}$$

der essigsaure Baryt scheidet sich aus der ätherischen Lösung aus, die letztere hinterlässt beim Eindunsten das Acetylhyperoxyd.

Man muss es vor der Hand dahingestellt sein lassen, ob diese Hyperoxyde dem vorstehenden Typus angehören, denn man kann bei der gegenwärtigen Unkenntniss des Verhaltens dieser Körper nicht bestimmen, ob sie eigentliche Hyperoxyde oder Verbindungen höher oxydirter Radicale sind, in welchem letzteren Falle die Formeln sein würden

Acetylhyperoxyd $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_4\\C_4H_3O_4\end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_3\\C_4H_3O_3\end{matrix}\right\}O_2$

Benzoylhyperoxyd $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\C_{14}H_5O_4\end{matrix}\right\}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_3\\C_{14}H_5O_3\end{matrix}\right\}O_2$

Die Entscheidung über diese Punkte wird sich aus den weiteren Untersuchungen dieser organischen Hyperoxyde ergeben. Vor der Hand ist durch die Entdeckung derselben auch die Frage angeregt und von Brodie gestellt worden, ob nicht auch die positiven Radicale, wie Methyl, Aethyl etc., Hyperoxyde zu bilden vermögen.

IX. CAPITEL.

DIE SUBSTITUTIONSMETHODEN.

Es mag hier zuerst bezüglich der Theorie der Substitution vorausgeschickt werden, dass dieselbe bereits 1834 von DUMAS begründet wurde. In den folgenden Jahren wurde sie von diesem Chemiker weiter bearbeitet und 1840 ging aus ihrer fortgeschrittenen Entwicklung die Lehre von den Typen hervor. DUMAS sprach zuerst 1840 hinsichtlich der chemischen Verbindungen die Idee aus, dass man dieselben als Systeme auf eine gewisse Weise angeordneter Atome anzusehen habe, worin die Atome durch Affinität zusammen gehalten werden, und gewisse Atome durch andere einfache und zusammengesetzte ersetzt werden könnten.

Im Jahre 1837 trat LAURENT mit seiner Kerntheorie hervor, wodurch die Lehre von der Substitution fester begründet wurde, und von der Zeit an ist sie dann im Zusammenhange mit der Lehre von den Typen besonders von GERHARDT erweitert worden.

Die heutige Lehre von der Substitution hängt unzertrennlich mit der von den Typen zusammen. Wenn nun auch im Allgemeinen die Ansichten über Substitutionen wohl, als übereinstimmend angesehen werden können, so müssen dieselben doch natürlicher Weise im Speciellen differiren. Je nachdem man den Typen mehr allgemeine Formeln giebt, oder ihre Constitution mehr ins Detail verfolgt, müssen auch die Gleichungen, durch welche Substitutionen ausgedrückt werden, abändern. Immerhin wird man Substitutionen alle diejenigen Verwandlungen eines Moleculs nennen können, welche in dem Austausche einer gewissen Anzahl von in diesem Molecule enthaltenen Atomen gegen andere Atome unter Erfüllung der beiden Bedingungen bestehen, dass 1) der Typus des ursprünglichen Moleculs unverändert bleibt und 2) die Addition der Substitutionsäquivalente der anstretenden Atome oder Atomcomplexe (Radicale) dieselbe Summe ausmacht, wie die der eintretenden.

Der Ausdruck Substitutionsäquivalent ist hier aus dem Grunde statt Aequivalent gebraucht, um anzudeuten, dass nicht die absolute Zahl

der ein- oder austretenden Atome hier in Rechnung kommt, sondern dass dabei vielmehr die ein- und mehratomige Natur der Elemente und Radicale zu berücksichtigen ist, in sofern z. B ein zweiatomiges Element oder Radical 2 Aequivalente eines einatomigen ersetzt (s. § 7 u. 8. S. 11 u. 12).

Die Substitutionen sind unter einander nicht alle gleich. Ihre Unterscheidung ist je nach den Principien, nach denen man die Typen und Radicale aufstellt, verschieden. Ich muss daher hier auf einige Punkte hinweisen, in welchen ich bei Aufstellung der Typen von den mehr oder weniger herrschenden Ansichten abgewichen bin.

1) Legte ich die Ansicht zu Grunde, die Typen bilden vom Wasserstoffe an eine Reihe von Wasserstoffoxyden, die sich durch die Formeln HH, HHO_2, HHO_4, HHO_6 etc. darstellen lassen. Gegenwärtig sind nur solche mehratomige Körper bekannt, welche sich unter dem ein-, zwei- und dreiatomigen Wasserstoff- und Wassertypus weiter behandeln lassen, daher können sich alle bis jetzt als Methoden anzusehenden Verfahrungsweisen der Chemie auch nur auf diese Typen erstrecken.

2) Was die Wasserstofftypen anbetrifft, so habe ich innerhalb derselben vier Klassen von Verbindungen, unter der Bezeichnung Säuren, Anhydride, Alkohole und Aether, von einander unterschieden, und diese vier Gruppen den mit denselben Ausdrücken von allen Chemikern unsrer Zeit belegten Körpern vom Wassertypus gegenübergestellt, so dass die Säuren, Anhydride, Alkohole, Aether vom Wassertypus als den vom einfacheren Wasserstofftypus stammenden gleichbenannten Körpern entsprechende complicirtere Körper erscheinen.

3) Bezüglich der Radicale sind sauerstoffhaltige durch die Benennung negative von den sauerstofffreien, positiven, durchaus streng unterschieden.

Ausser diesen Principien ist das der Unterscheidung der im Radicale stehenden Atome von den den Typus bedingenden aufrecht erhalten worden, die typischen Sauerstoffatome sind stets rechts ausserhalb von der Klammer geschrieben und die Plätze des typischen Wasserstoffs innerhalb der Klammer sind häufig durch Vorsetzen der Buchstaben α und β bemerklich gemacht.

Sieht man nun vor der Hand ganz und gar von der Verschiedenheit der Reactionen ab, welche eine Substitution bedingen, so wird man hiernach doch zweierlei Substitutionen von einander unterscheiden müssen, nämlich

1) die Substitution von in Radicalen befindlichen Elementen oder Elementengruppen,

2) die Substitution von typischen Elementen oder Radicalen.

Was dann weiter die Reactionen anbetrifft, welche Substitutionen bewerkstelligen, so können diese, wo zwei Körper aufeinander reagiren, so ausfallen, dass beide Körper eine Substitution erleiden, und dabei keine Nebenproducte weiter erzeugt werden. In diesem Falle entstehen

aus zwei auf einander reagirenden Körpern zwei neue, die als Substitutionsabkömmlinge von den ursprünglichen betrachtet werden können. Die sogenannte Wechselzersetzung von zwei Verbindungen ist eine solche doppelte Substitution, sie kann zwischen gleichartigen und ungleichartigen Typen statthaben. Wenn Essigsäure und Kalihydrat essigsaures Kali und Wasser bilden

$$\left.\begin{matrix}\alpha K\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ K\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}\alpha H\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$$

so reagiren zwei Verbindungen vom Wassertypus auf einander und erzeugen wiederum zwei Molecule, die beide dem Wassertypus angehören.

Wirken Chlorkalium (Wasserstofftypus) und essigsaures Silber (Wassertypus) aufeinander ein

$$\left.\begin{matrix}Cl\\ K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}Cl\\ Ag\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$$

so entstehen aus zwei Körpern von gegen einander ungleichartigen Typen wiederum zwei Körper von ungleichartigem Typus.

Die Substitution erfolgt aber auch nicht selten nur einseitig, so dass nur der eine von zwei auf einander reagirenden Körpern eine Substitution erleidet, während der andere zersetzt wird. Die Elemente, welche durch diese Zersetzung frei werden, erzeugen dabei dann auch häufig weitere neue Verbindungen.

Wenn z. B. durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Schwefelblei schwefelsaures Bleioxyd erzeugt wird, und das Wasserstoffhyperoxyd dabei in Wasser und Sauerstoff zerfällt, so kann diese Reaction in Bezug auf das aus Schwefelblei erzeugte Bleioxyd als eine Substitution des Schwefels durch Sauerstoff angesehen werden, da die Formeln $\left.\begin{matrix}Pb\\ Pb\end{matrix}\right\}S_2$ und $\left.\begin{matrix}Pb\\ Pb\end{matrix}\right\}O_2$ einem und demselben Typus angehören; bezüglich des Wasserstoffhyperoxyds aber findet keine Substitution statt, dieses zerfällt in Wasser, einen Körper von einem anderen Typus und der frei werdende Sauerstoff reagirt nun noch auf den Schwefel, der hierbei in Schwefelsäure verwandelt wird. Es können dergleichen einseitige Substitutionen allgemein von Zersetzungen und weiteren Verbindungen begleitet sein, was um so einleuchtender ist, wenn man bedenkt, dass selten zwei Körper isolirt aufeinander, sondern meistens unter dem Einflusse der Lösungsmittel aufeinander einwirken, deren Bestandtheile auf die vor sich gehenden Reactionen von Einfluss sind, und gewiss sind die einfachen Endresultate vieler Reactionen häufig die Folgen viel complicirterer Wirkungen, als die Gleichungen für die Endproducte sie ausdrücken.

Was nun zunächst die Elemente und Elementengruppen anbetrifft, die bei Substitutionen in Betracht kommen, so lassen sich diese in Reihen ordnen, deren einzelne Glieder unter Umständen sich als Vertreter der einen für die anderen ansehen lassen. In diese Reihen können nicht alle bekannten Elemente aufgenommen werden, weil mehrere der-

selben bis jetzt nicht für andere unter den oben angegebenen Bedingungen in einen Typus eingeführt werden können. Die Elemente, welche bei Substitutionen überhaupt in Betracht kommen, lassen sich mit den Radicalen folgendermaassen zusammenfassen:

1. Reihe: Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur;

2. Reihe: Wasserstoff, Chlor, Iod, Brom, Fluor;

3. Reihe: Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon;

4 Reihe: Wasserstoff, und die sämmtlichen Metalle;

5. Reihe: Wasserstoff und sämmtliche zusammengesetzte Radicale.

Unter allen Elementen hat der Wasserstoff die meisten Vertreter. In jeder der Reihen nach der ersten muss derselbe wieder aufgezählt werden, obschon wir nicht gerade jedes einzelne der ihm in diesen Reihen folgenden Elemente ihm wirklich zu substituiren vermögen. Ueberhaupt muss bezüglich der Substitution die Theorie von der wirklichen Ausführbarkeit wohl unterschieden werden, wir betrachten bei Anordnungen der chemischen Verbindungen in Reihen sehr häufig gewisse Verbindungen als Substitutionsabkömmlinge von einer gleichsam als Urform angenommenen, obschon wir diese Substitution nicht durch eine Substitutionsmethode bewerkstelligen können.

1. Substitutionen unter Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur. Der Sauerstoff nimmt in den Typen zwei verschiedene Plätze ein. Alle Wassertypen und Hyperoxydtypen sind Oxyde, deren rechts von der Klammer geschriebener Sauerstoff als zum Typus selbst gehörig angesehen werden muss. Ausserdem können die αH in diesen Typen durch Radicale ersetzt sein, welche O_2, O_4, O_6, O_8 als integrirende Bestandtheile der Radicale enthalten. Die Wasserstofftypen können den Sauerstoff natürlicher Weise nur in dieser letzteren Form enthalten.

Wir können nun bis jetzt den typischen Sauerstoff durch die Methoden des Schwefelns, Selenirens, Tellurirens, welche S. 51—62 angegeben worden sind, ersetzen, wofür sich an dem eben citirten Orte Beispiele zur Genüge vorfinden. Wir haben ferner mehrere geschwefelte Körper, welche als Säuren und Salze angesehen werden können, worin aller Sauerstoff, sowohl der vom Radicale, wie der vom Typus, beide zugleich, oder der eine von diesen beiden als durch Schwefel ersetzt erscheint. So können die folgenden Körper

Fünffachschwefelarsenschwefelkalium $\left.\begin{matrix}AsS_2\\K\end{matrix}\right\}S_4$,

Fünffachschwefelarsenschwefelammonium $\left.\begin{matrix}AsS_2\\NH_4\end{matrix}\right\}S_4$,

Xanthogensäure $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_4H_5,H\end{matrix}\right\}S_2O_2$ od. $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_5,H\end{matrix}\right\}S_4$,

Neutraler Schwefelkohlenstoffäthyläther $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_4H_5,C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2O_2$ „ $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_5,C_4H_5\end{matrix}\right\}S_4$,

als derartige Substitutionsproducte von arsensauren und kohlensauren Salzen angesehen werden. Die sogenannten Oxysulphüre sind weitere

Beispiele von Fällen, in welchen ein Theil des Sauerstoffs, sei es nun Sauerstoff von Radicalen oder typischer, durch Schwefel ersetzt worden ist. Die Schwefelcyanmetalle und Selencyanmetalle können als Abkömmlinge von cyansauren Salzen angesehen werden, indem man sich in diesen letzteren den Sauerstoff durch Schwefel oder Selen ersetzt denkt.

Cyans. Kali.	Schwefelcyankalium.	Selencyankalium.
$\left.\begin{matrix} NC_2O_2 \\ K \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} NC_2S_2 \\ K \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} NC_2Se_2 \\ K \end{matrix}\right\}$

und in der That kann man z. B. das Schwefelcyankalium auch direct durch Schmelzen von cyansaurem Kali mit Schwefel und durch Erhitzen von cyansaurem Kali in Schwefelwasserstoff darstellen.

Die Substitutionen des Sauerstoffs durch Selen und Tellur bewerkstelligt man nach Methoden, welche denen des Schwefelns ganz analog sind, und somit können wir gegenwärtig eine grössere Anzahl von sauerstoffhaltigen Körpern in die entsprechenden Schwefel-, Selen-, Tellurverbindungen umsetzen. Nicht leicht dagegen gelingt die Umsetzung eines geschwefelten oder selenirten Körpers in einen tellurirten und überhaupt die Umsetzungen dieser drei Arten von Verbindungen unter einander.

Die meisten Schwefel-, Selen-, Tellurverbindungen aber kann man in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen umsetzen. Wenigstens gilt dieses für Verbindungen von Elementen mit vorstehenden dreien, wozu die im I. Capitel angegebenen Oxydationsmethoden Mittel darbieten, die geschwefelten Alkohole und Aether dagegen kann man nicht so leicht in die entsprechenden sauerstoffhaltigen Körper wieder überführen.

2. Substitutionen unter Wasserstoff, Chlor, Iod, Brom und Fluor. Der Wasserstoff lässt sich vorzugsweise leicht durch Chlor, Iod und Brom ersetzen.

Die S. 62—84 und 99 angeführten Methoden geben die Mittel an die Hand, um darstellen zu können:

1) die Chloride, Iodide, Bromide und Fluoride von Elementen, die den Wasserstofftypen angehören und, wenn man unter E ein Element versteht, durch die allgemeinen Formeln

Typus.				
$\left.\begin{matrix} \alpha H_n \\ \beta H_n \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} E_n \\ Cl_n \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} E_n \\ I_n \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} E_n \\ Br_n \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} E_n \\ Fl_n \end{matrix}\right\}$

ausgedrückt werden können.

2) Die Chloride, Iodide, Bromide positiver Radicale (S. 159, 162, 164).

3) Die Chloride, Iodide, Bromide negativer Radicale (S. 166, 167, 168).

Alle diese Verbindungen sind Beispiele, wo Chlor, Iod, Brom typische Wasserstoffatome vertreten.

Wir kennen ausser den vorstehenden noch eine andere Klasse von

Verbindungen, welche das Chlor, Iod und Brom an der Stelle einer gewissen Anzahl von Wasserstoffatomen in ihren Radicalen enthalten. Die Salze der zusammengesetzten einatomigen Radicale vom Wasserstofftypus, wie Chlormethyl, Chloräthyl u. s. w., ferner die Salze der zweiatamigen der Art, wie Chloräthylen, Bromäthylen, Iodäthylen und die höheren Glieder derselben Reihe, also die ähnlichen Verbindungen vom Propylen, Butylen geben, wenn sie weiter chlorirt werden, solche Körper (s. S. 190), die den Wasserstofftypen angehören.

Die Alkohole und Aether vom Wassertypus nehmen, wenn sie mit Chlor, Iod und Brom behandelt werden, diese Elemente leichter in ihre Radicale auf.

So liefert z. B. der Phenylalkohol $C_{12}H_6O_2$, wenn er chlorirt wird, der Reihe nach die chlorirten Alkohole

$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_3Cl_2)\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$, Bichlorphensäure (LAURENT 1836),

$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_2Cl_3)\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$, Trichlorphensäure (LAURENT 1836),

$\left.\begin{matrix}C_{12}Cl_5\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$, Quintichlorphensäure (ERDMANN, LAURENT).

Ferner, wenn er bromirt wird, die bromirten Alkohole

$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_4Br)\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$, Bromophenassäure (CAHOURS 1845),

$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_3Br_2)\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$, Bromophenessäure (CAHOURS 1845),

$\left.\begin{matrix}C_{12}(H_2Br_3)\\ \beta H\end{matrix}\right\}O_2$, Bromophenissäure (LAURENT 1841),

Körper, die wie einbasische Säuren sich verhalten, woraus man eben schliessen kann, dass das mit β bezeichnete typische H noch vorhanden und also nur in den Radicalen eine Substitution erfolgt ist.

Ebenso verhält es sich mit den Säuren zusammengesetzter Radicale. Die einatomigen Säuren der Formylsäurereihe z. B. tauschen leichter Wasserstoff aus dem Radicale als typischen Wasserstoff gegen Chlor, Iod und Brom aus, und man erhält daher bei der Behandlung solcher Säuren mit diesen Elementen eine Reihe von mono-, di-, trichlorirten, -jodirten oder -bromirten Säuren, die alle noch das vertretbare βH enthalten und folglich mit Metallen Salzreihen bilden, die denen der ursprünglichen Säuren ganz analog sind.

So kennen wir die der Essigsäure analogen Säuren

$\left.\begin{matrix}C_4(H_2Cl)O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$, Monochloressigsäure,

$\left.\begin{matrix}C_4(H_2Br)O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$, Monobromessigsäure,

$\left.\begin{matrix}C_4Cl_3O_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$, Trichloressigsäure,

welche alle einbasisch sind und folglich noch ein typisches H enthalten.

Während es nun im Allgemeinen häufig leicht gelingt, den Wasserstoff durch Chlor, Iod, Brom zu ersetzen, ist es seltener möglich, umgekehrt wiederum das in einer Verbindung enthaltene Chlor, Iod oder Brom aus dieser zu entfernen und Wasserstoff dafür einzuführen. Einige Beispiele von solchen umgekehrten Substitutionen sind folgende:

Die Trichloressigsäure $C_4Cl_3HO_4$ lässt sich durch Behandlung mit Kaliumamalgam unter Mitwirkung von Wasser in Essigsäure umwandeln (Melsens).

Dasselbe erreicht man, wenn man die Trichloressigsäure in wässriger Lösung mit Hülfe des galvanischen Stroms unter Anwendung von Zinks-Elektroden zersetzt. (Kolbe.) Auf dem einen wie auf dem andern Wege wurde die Trichloressigsäure in Essigsäure $C_4H_4O_4$ umgewandelt.

Das Iodäthyl C_4H_5,I geht, wenn man es mit Zink und Wasser zusammen in ein Rohr einschliesst und dann einer höheren Temperatur aussetzt, in Aethylwasserstoff C_4H_5,H über, man hat also das Iod des ersteren durch Wasserstoff ersetzt.

Das Iodallyl C_6H_5,I giebt, wenn man es mit Quecksilber und Salzsäure zusammen einer höheren Temperatur aussetzt, Propylen C_6H_6 (Allylwasserstoff C_6H_5,H).

Die Chlorkohlenstoffe C_4Cl_4 und C_4Cl_6 liefern, wenn man sie mit freiem Wasserstoff zusammen durch ein fast zum Rothglühen erhitztes Rohr treibt, Aethylen C_4H_4 in reichlicher Menge, und es giebt

der Zweifachchlorkohlenstoff C_2Cl_4 bei gleicher Behandlung Sumpfgas C_2H_4, das hierbei indessen mit Aethylen gemengt erhalten wird (Berthelot).

Das achtfach gechlorte Naphthalin $C_{20}Cl_8$ tauscht, wenn man es mit Wasserstoff zusammen durch ein erhitztes Rohr treibt, gleichfalls sein Chlor gegen Wasserstoff aus, und verwandelt sich wieder in Naphthalin $C_{20}H_8$ (Berthelot).

Das Bromäthylen C_4H_4,Br_2 kann in Aethylen C_4H_4 und Aethylwasserstoff C_4H_6 verwandelt werden. Erhitzt man es längere Zeit mit Kupfer, Wasser und Iodkalium auf 275°, so erhält man hauptsächlich Aethylen; erhitzt man es mit Wasser und Iodkalium, so liefert es dagegen vorzugsweise Aethylwasserstoff C_4H_6. Der letztere Körper enthält so viel Wasserstoffatome, als das Bromäthylen Brom- und Wasserstoffatome zusammen und es kann somit diese Reaction jedenfalls als eine Substitution von Brom durch Wasserstoff angesehen werden.

Brompropylen C_6H_6,Br_2, Brombutylen $C_8H_8Br_2$, Bromamylen $C_{10}H_{10},Br_2$ verhalten sich den vorstehenden ganz ähnlich.

Das Chloräthylen $C_4H_4Cl_2$ zersetzt sich viel schwieriger als das Bromäthylen. Erhitzt man es mit Kupfer, Wasser und Iodkalium auf 275°, so erhält man etwas Aethylen, das aber einfachgechlortes Aethylen C_4H_3Cl beigemengt enthält.

Chloroform C_2H,Cl_3, Bromoform C_2H,Br_3 und Iodoform C_2HI_3 geben bei der Zersetzung mit Zink, oder auch, wenn man sie mit Kupfer, Wasser und Iodkalium erhitzt, ein Gemenge von Sumpfgas C_2H_4 und Wasserstoff. Hat man dieselben durch Kupfer, Iodkalium und

Wasser, oder durch Iodkalium und Wasser zersetzt, so bildet sich neben den vorhin angeführten Körpern auch noch Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Gebromtes Brompropylen $C_6H_5Br_3$ wird, wenn man es mit Iodkalium, Kupfer und Wasser erhitzt, in ein Gemenge von Propylen C_6H_6. Propylwasserstoff C_6H_8 und Kohlensäure verwandelt.

Trichlorhydrin $C_6H_5Cl_3$ liefert, wenn es ebenso behandelt wird, Propylen, Propylwasserstoff, Wasserstoff und Kohlensäure (Berthelot, *Annales de Chim. et de Phys. 3. Sér. LI. p. 48. 1857.*)

Die vorstehenden Substitutionen sind von Berthelot als umgekehrte Substitutionen bezeichnet worden. An dieselben schliesst sich folgende von Geuther ermittelte Thatsache an.

Der Zweifach-Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 verwandelt sich, wenn man ihn mit Zink und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zusammen in ein Kölbchen bringt, das man mit einem Korke verschliesst, durch den ein längeres Rohr hindurchgeht, welches zur Verdichtung des sich bildenden und mit dem entwickelten Wasserstoffe verflüchtigten Chloroforms dient, nach einiger Zeit in Chloroform C_2H,Cl_3. Man kann diese Umwandlung also auch als eine umgekehrte Substitution ansehen, insofern dabei von den 4 Atomen Chlor des Zweifach-Chlorkohlenstoffs drei durch Wasserstoff ersetzt werden. (Geuther, *Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. CVII. S. 214. 1858.*)

3. Substitutionen unter Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor und Antimon. Es ist in den vorigen Capiteln mehrfach dargethan worden, dass die Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors, Arsens und Antimons mit dem Sauerstoffe einerseits und die mit dem Wasserstoffe andererseits sowohl hinsichtlich der Anzahl der Atome, welche in Verbindung gehen, als hinsichtlich ihres Verhaltens zu anderen Körpern, auch in manchen physikalischen Eigenschaften einander ähnlich sich verhalten. Der Stickstoff nun ist, wie schon in der Einleitung dargethan, in diesem Werke nicht als ein typenbedingendes Element angesehen, sondern als ein Radical bildendes. Wenn man daher den Phosphor, das Arsen und Antimon als Stickstoffvertreter ansieht, so können auch diese Elemente nicht für sich allein an den Plätzen vom typischen H erscheinen, sondern nur als integrirende Bestandtheile eines Radicals, und es sind dann diese Elemente nicht eigentliche Wasserstoffvertreter.

Indessen ist S. 25 und 342 bei den Nitrilen darauf hingewiesen worden, dass es eben von der Entscheidung der Frage, ob die Nitrile Stickstoffverbindungen oder Cyanüre sind, abhängt, ob man dieser Gruppe von Elementen die Fähigkeit, typischen Wasserstoff vertreten zu können, ganz abzusprechen hat oder nicht. Ist der Stickstoff für sich allein kein wasserstoffvertretendes Element, so muss man nothwendig alle Nitrile auch für Cyanverbindungen erklären. Zur Entscheidung dieser Frage fehlt es an positiven Beweisen und man muss daher die Frage bis auf Weiteres schweben lassen. Es ist ja möglich, dass diese Elemente auch zweierlei Functionen verrichten können und bald typisches H vertreten, bald mit Wasserstoff zusammen ein Radical erzeugen können. Diese Ansicht wird durch die Existenz einiger Salze, welche das Arsen und

Antimon bilden können, befestigt. Denn in den Antimonoxydsalzen muss man doch gemäss den Typen der Säuren das Antimon als Vertreter vom typischen H ansehen, und damit im nothwendigen Zusammenhange ist denn auch oben der Wasserstoff in der Reihe dieser Elemente wiederholt.

Die Analogien, welche es gestatten, Phosphor, Arsen, Antimon und Stickstoff als gegenseitige Vertreter von einander anzusehen, liegen in den Reihen, welche die Säuren dieser Elemente einerseits und besonders die Basen, die sie bilden, zeigen.

Das Ammoniak NH_3 mit den davon abgeleiteten Abkömmlingen, nämlich den Amid-, Imid-, Nitril- und Ammoniumbasen, zeigt die grösste Analogie mit

dem Phosphorwasserstoffe PH_3 und den Phosphorbasen (s. S. 89 und 327) und ebenso mit dem Arsenwasserstoffe AsH_3 und dem Kakodyl und den diesen verwandten Basen (s. S. 93 u. 96), und endlich auch mit

dem Antimonwasserstoffe SbH_3 und den Antimonbasen (S. 98).

Die Methoden, nach welchen diese Körper erzeugt werden, sind an den citirten Orten angeführt worden. Hier, wo es sich um eine Besprechung der Substitutionsmethoden handelt, soll aber darauf aufmerksam gemacht werden, dass wir keine allgemeinen Methoden besitzen, durch welche das N im Ammoniak der Reihe nach durch P, As, Sb ersetzt und ebenso irgend eins der letzteren drei Elemente durch N willkürlich in ihren Verbindungen so vertreten werden könnte, wie es der Begriff einer Substitutionsmethode fordert.

4. Substitutionen unter Wasserstoff und Metallen. Diese gehören zu den gewöhnlichsten und zur Vollziehung derselben giebt es mannigfaltige Mittel. Die Metalle vertreten, so weit wir bis jetzt es nachzuweisen vermögen, in stickstofflosen Verbindungen nur typisches H. Kein stickstofffreies Radical tauscht Wasserstoff gegen ein Metall aus. Die stickstoffhaltigen Radicale (und vielleicht die ihnen entsprechenden Phosphor-, Arsen- und Antimonbasen) hingegen vermögen Metalle gegen Wasserstoff aufzunehmen und es finden sich S. 369—380 zur Genüge Beispiele von solchen Substitutionen.

Zu den erst erwähnten Substitutionen von typischem H durch Metalle gehören alle die Ausfällungen eines Metalls durch ein anderes positiveres (S. 126 und 127), ferner alle die Zersetzungen der Salze schwächerer Basen durch stärkere und die Wechselzersetzungen von Metallsalzen.

Für alle diese letzteren Substitutionen haben wir einfache Methoden, um das Metall rückwärts wiederum durch Wasserstoff zu ersetzen. Der Schwefelwasserstoff bewirkt eine solche Umsetzung bei allen Metallen der 7. und 8. Gruppe. Für andere Metalle sind Methoden oben 206—209 angegeben.

5. Substitutionen unter Wasserstoff und Radicalen. Typischer Wasserstoff kann durchaus durch Radicale vertreten werden, und in dieser Beziehung gilt von den Radicalen dasselbe, was von den Metallen angegeben wurde.

Um solche Substitutionen zu bewerkstelligen, wählt man die Chlor-, Iod- und Bromverbindungen solcher Radicale, und lässt diese auf andere Verbindungen einwirken.

Diese Chloride, Iodide und Bromide setzen sich sowohl mit Körpern vom Wasserstofftypus wie mit solchen vom Wassertypus um.

Iodmethyl, Iodäthyl, Iodamyl, also Verbindungen positiver (sauerstofffreier) Radicale, wirken auf die Metallmolecule ein, meist sind diese Reactionen nicht einfach, indessen erkennt man unter denselben eine, die nach den Regeln einfacher Wechselzersetzungen vor sich geht und somit als eine doppelte reine Substitution erscheint. So bildet sich aus Iodäthyl und Zink unter anderen Producten auch Zinkmethyl und Iodzink, wie wenn die Zersetzung nur ein Austausch der Atome zwischen zwei Körpern vom Wasserstofftypus wäre.

$$\left.\begin{matrix} I \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Zn \\ Zn \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} I \\ Zn \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ Zn \end{matrix}\right\}$$

Hier tritt also das positive Radical Methyl für typisches H in den Wasserstoff- oder Metalltypus ein.

Ordnet man die Aldehyde dem Wasserstofftypus unter, so giebt es auch ähnliche Verbindungen von sauerstoffhaltigen Radicalen (z. B. Kaliumaldehyd).

Dagegen können in den stickstoffhaltigen Basen sowohl die typischen H als auch die vom Radicale Amid und Ammonium durch sauerstofffreie wie sauerstoffhaltige ersetzt werden.

Wenn die Iod-, Brom- und Chlorverbindungen zusammengesetzter Radicale auf stickstofffreie Körper vom Wassertypus einwirken, so treten die Radicale für typischen Wasserstoff in dieselben ein. Die Kalium- und Natriumalkoholate reagiren besonders gut auf diese Körper und liefern die Aether.

Die Iod-, Brom- und Chlorverbindungen sauerstoffhaltiger Radicale reagiren gleichfalls auf die Natrium- und Kaliumalkoholate und erzeugen zusammengesetzte Aether und ebenso gut auf wasserfreie Salze organischer Säuren, wodurch Anhydride erzeugt werden.

Auch zu den stickstofffreien Verbindungen vom Wassertypus verhalten sich die Radicale den Metallen darin ähnlich, dass sie für typischen Wasserstoff und nicht für Wasserstoff des Radicals eintreten.

Dagegen kommen Substitutionen dieser Art bei stickstoffhaltigen Köpern vor, wo nämlich die Radicale für im Amide enthaltenen Wasserstoff eintreten können. (S. oben S. 381 Tyrosin und Hippursäure.)

Man sieht hieraus deutlich die Bedeutung, welche es haben würde, wenn man die Mittel und Wege fände, Vertretungen des Wasserstoffs in Radicalen durch andere Radicale zu bewirken. Denn es ist möglich, dass die sogenannten homologen Körper nichts Anderes sind, als solche, in deren Radicalen ein Aeq. Wasserstoff durch Methyl vertreten ist, denn man hat

$$C_2H_3 + C_2H_3 - H = \text{Aethyl } C_4H_5,$$
$$C_4H_5 + C_2H_3 - H = \text{Propyl } C_6H_7,$$
$$C_6H_7 + C_2H_3 - H = \text{Butyl } C_8H_9 \text{ u. s. w.}$$

Dasselbe gilt für die Phenylreihe

$C_{12}H_5 + C_2H_3 - H =$ Radical des Benzalkohols $C_{14}H_7$,

$C_{14}H_7 + C_2H_3 - H =$ Xylenyl $C_{16}H_9$,

$C_{16}H_9 + C_2H_3 - H =$ Cumenyl $C_{18}H_{11}$.

Dasselbe zeigt sich natürlich bei den übrigen homologen Reihen der Radicale (s. S. 26) und allen ihren Verbindungen.

X. Capitel.

DIE SYNTHETISCHEN METHODEN.

Das Folgende soll einen Ueberblick über die bis heute bekannt gewordenen Methoden gewähren, mittels deren wir complicirtere Verbindungen aus einfacheren herstellen. Es handelt sich um die Synthese sogenannter organischer Körper.

Unter den hier aufzuzählenden Methoden nehmen diejenigen den ersten Rang ein, mittels deren wir solche complicirte Verbindungen aus den einfachen Grundstoffen aufbauen können. Besitzen wir nun auch bis heute nur wenige solcher Methoden, so haben diese doch für alle Zeiten der Chemie die grösste Bedeutung, und die Entdeckungen derselben gehören ohne Zweifel zu den schönsten, die überhaupt gemacht worden sind und gemacht werden können.

Das erste Beispiel der Darstellung eines organischen Körpers aus den Elementen gab Wöhler. Es ist die Synthese des Harnstoffs, die derselbe 1828 bewerkstelligte.

Bevor wir auf das Specielle eingehen, wollen wir darauf hinweisen, dass gerade diejenigen stickstoffhaltigen Körper, welche zur Umwandlung stickstoffloser in stickstoffhaltige vorzugsweise dienen, gegenwärtig sich alle synthetisch darstellen lassen.

1) Das Ammoniak kann, wie Wöhler und Deville 1857 und 1858 gezeigt haben, aus dem Stickstofftitan und Borstickstoffe synthetisch erzeugt werden, wenn dieselben mit Kalihydrat erhitzt werden. Borstickstoff aber und Stickstofftitan entstehen beide, wie dieselben Chemiker fanden, beim Glühen von Titan und Bor in atmosphärischer Luft, indem diese Elemente sich mit Stickstoff verbinden. Man kann folglich das Ammoniak aus lauter unorganischen Körpern darstellen.

2) Das Cyan. Das Cyan kann aus Ammoniak, wenn dieses über glühende Kohlen geleitet wird, gebildet werden. Angeblich soll es auch entstehen, wenn atmosphärischer freier Stickstoff mit eisenhaltiger glühender Kohle in Berührung kommt und es soll auf diesem Wege Blutlaugensalz erzeugt werden können. Es bildet sich ferner, wenn man Kohlenoxyd und Ammoniakgas zusammen durch ein glühendes Rohr treibt.

Da nun das Ammoniak aus elementarem Stickstoffe gebildet werden kann, so kann folglich auch das Cyan von den Elementen aus zusammengesetzt werden. Eine noch reinere Synthese von Cyan ist folgende.

Die Cyansäure kann, wie WÖHLER bereits 1850 lehrte, durch Glühen des Borstickstoffs mit wasserfreiem kohlensauren Kali erzeugt werden.

$$\underset{\text{Borstickstoff.}}{BN} + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}NC_2O_2\\K\end{matrix}\right\} + BoO_3.KO.$$

3) Die Salpetersäure bildet sich aus atmosphärischem Stickstoffe, wenn durch ein über Wasser oder wässrigem Kali befindliches Gemenge von Stickgas und Sauerstoff wochenlang elektrische Funken hindurchschlagen (CAVENDISH), ebenso durch den Blitz in der Atmosphäre, und ferner, wenn Platindraht in einem Gemenge von Sauerstoff, Luft und Wasserdampf erglüht (H. DAVY). Ferner, wenn man ein Gemenge von 1 Maass Stickgas und 14 Mass Wasserstoff in Sauerstoff verbrennt (BERZELIUS). Ebenso, wenn man Wasserdampf mit Luft zusammen über glühenden Braunstein leitet (H. DAVY).

Wie aus diesen Thatsachen hervorgeht, kann man also

Ammoniak, Cyan, Cyansäure und Salpetersäure,

alle synthetisch aus den Elementen aufbauen.

Im Jahre 1828 nun zeigte WÖHLER, dass man beim Abdampfen der Lösung des cyansauren Ammoniaks bei sehr gelinder Wärme Harnstoff erhalte:

$$\text{Cyansaures Ammoniak} \left.\begin{matrix}NC_2O_2\\NH_4\end{matrix}\right\} = \text{Harnstoff } N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. = C_2H_4N_2O_2,$$

der also durch eine Molecularumsetzung des cyansauren Ammoniaks entsteht. Da nun die Cyansäure, wie WÖHLER 1850 lehrte, selbst aus den Elementen synthetisch gewonnen werden kann und dasselbe vom Ammoniak gilt (s. oben), so kann also auch das Molecul des Harnstoffs als aus den Elementen construirbar betrachtet werden.

Bezüglich der stickstofffreien organischen Verbindungen mag zunächst Folgendes bemerkt werden. Alle diese Verbindungen enthalten mindestens zwei Atome Kohlenstoff und können nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Kohlenstoffatome in Reihen gebracht werden, deren niedrigstes Glied mit C_2 beginnt, und deren folgende Glieder C_4, C_6 ... u. s. f. jedes immer C_2 mehr enthält als das vorhergehende Glied. Dieses gilt sowohl für die dem einfachsten Typus, nämlich dem Wasserstofftypus, wie für die dem complicirteren Wassertypus angehörigen Verbindungen. Zunächst mag daran erinnert werden, dass alle die folgenden einfachen Kohlenstoffverbindungen aus Kohle und Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Wasserstoff unorganischen Ursprungs dargestellt werden können, nämlich:

1) Das Kohlenoxyd C_2O_2, es bildet sich bekanntlich bei der Reduction der Kohlensäure jeden Ursprungs durch glühende Kohle.

2) Der Schwefelkohlenstoff C_2S_4 kann direct durch Vereinigung von Schwefel mit Kohle erhalten werden, wenn letztere in Schwefeldampf geglüht wird.

3) Den Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 erhält man, wenn man Schwefelkohlenstoff mit Chlor zusammen durch ein glühendes Rohr treibt.

4) Schwefelwasserstoff S_2H_2 entwickelt sich, wenn Schwefelmetalle in verdünnten Säuren aufgelöst werden;

5) Der Phosphorwasserstoff PH_3 durch Auflösen von Phosphormetallen in verdünnten Säuren.

Durch gegenseitige Einwirkung dieser einfachen Verbindungen können nun höhere entstehen. Es sollen hier zunächst diejenigen betrachtet werden, welche dem einfachsten Typus angehören.

I. SYNTHESE DER KÖRPFR VOM TYPUS $\left.\begin{matrix}H_n\\H_n\end{matrix}\right\}$.

Hierher gehört die Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffen und deren Chloriden, Iodiden und Bromiden. Mehrere Kohlenwasserstoffe lassen sich durch Reactionen der oben aufgezählten Verbindungen aufeinander darstellen, andere durch Zerstörung complicirter höherer Verbindungen.

Berthelot hat seit 1856 wiederholt Versuche in der Synthese von Kohlenwasserstoffen angestellt. Es gelang ihm (*Institut 1856 p. 267* und *Annales de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. LIII. p. 69*) verschiedene Kohlenwasserstoffe aus unorganischen Verbindungen, d. h. solchen, die direct aus den Elementen hergestellt werden können, zu erzeugen. Er schlug dabei ferner den Weg ein, dass er organische Verbindungen höherer Ordnung zersetzte, wählte dabei aber nur solche Verbindungen, die, wie eben in diesem Capitel gezeigt werden soll, alle selbst aus den Elementen synthetisch dargestellt werden können. Somit können alle folgenden Körper als solche betrachtet werden, die man aus Elementen herstellen kann. Es sind dieses

1) $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}$ Sumpfgas, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}$ Phenol, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_7\\H\end{matrix}\right\}$ Naphthalin.

2) C_4H_4 Aethylen, C_6H_6 Propylen, C_8H_8 Butylen, $C_{10}H_{10}$ Amylen.

3) Die Chlor, Iod- und Bromverbindungen dieser Kohlenwasserstoffe, die sich alle durch Chloriren, Iodiren und Bromiren der Kohlenwasserstoffe darstellen lassen.

Diese Körper hat Berthelot folgendermaasen dargestellt:

Das Sumpfgas $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}$ bildet sich nach ihm (*Instit. 1856. p. 267*), wenn man Schwefelkohlenstoff mit Schwefelwasserstoff oder Phosphorwasserstoff zusammen bei Dunkelrothgluth über metallisches Kupfer leitet. Auch entsteht es bei der trocknen Destillation des ameisensauren Baryts und bekanntlich bei der Zersetzung essigsaurer Salze durch Kali oder Natron in der Hitze.

Das Benzol $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}$ bildet sich, obschon in geringer Menge, bei der Zersetzung des Alkohols und der Essigsäure in der Glühhitze.

Das Naphthalin $C_{20}H_8$ erhielt Berthelot, als er den sogenannten Julin'schen Chlorkohlenstoff, dem man gewöhnlich die Formel C_4Cl_2 beilegt, der aber nach Berthelot als $C_{20}Cl_{10}$ zu betrachten ist, mit Wasserstoff zusammen durch ein glühendes Rohr trieb.

Der Julin'sche Chlorkohlenstoff aber entsteht, wenn man Einfach-Chlorkohlenstoff C_4Cl_4 durch ein stark glühendes Rohr treibt (Regnault), und der Einfach-Chlorkohlenstoff, wenn man Zweifach-Chlorkohlenstoff der Glühhitze aussetzt (Regnault, Kolbe). Der Zweifach-Chlorkohlenstoff endlich bildet sich, wenn Schwefelkohlenstoff mit Chlor zusammen durch ein glühendes Rohr getrieben wird (Kolbe).

Auch bei der Zersetzung der Essigsäure und des Alkohols in der Glühhitze bilden sich geringe Mengen Benzol.

Das ölbildende Gas C_4H_4 bildet sich nach Berthelot (*Institut 1856. p. 267*) mit Sumpfgas zusammen, wenn man Schwefelkohlenstoff mit Schwefelwasserstoff oder Phosphorwasserstoff zusammen bei Dunkelrothgluth über Kupfer leitet. Besser noch bildet es sich, wenn man eine Mischung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd auf Eisen einwirken lässt.

Oelbildendes Gas bildet sich ferner bei der trocknen Destillation von essigsaurem Natron (Berthelot).

Das Propylen C_6H_6 bildet sich, wenn man ameisensauren Baryt trocken destillirt, und auch wenn Kohlenoxyd und Sumpfgas mit einander durch ein dunkelrothglühendes Rohr getrieben werden. Berthelot 1856.

Das Butylen C_8H_8 bildet sich bei der trocknen Destillation von essigsaurem Natron. Berthelot (1856.)

Das Amylen $C_{10}H_{10}$ bildet sich in geringer Menge mit Aethylen und Butylen zusammen, wenn essigsaures Natron trocken destillirt wird (Berthelot 1856).

Die Chlor-, Iod- und Bromverbindungen dieser Kohlenwasserstoffe können meist alle synthetisch gewonnen werden. So folgende:

1) Einatomige.

Durch Behandeln des Sumpfgases mit Chlor, kann man das Chlormethyl $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\Cl\end{matrix}\right\}$ gewinnen. Man mischt 40 Liter Sumpfgas mit 40 Liter Chlor und setzt die Mischung dem reflectirten Sonnenlichte aus. Es bildet sich Chlormethyl, aber nicht allein; es entstehen Nebenproducte, von denen man es, so wie von beigemengtem Sumpfgase, reinigen muss. Man schüttelt zu dem Ende 8 Liter Gas mit 250 Grm. Eisessig. Aus dem Kolben, den man über Quecksilber umgekehrt hat, entlässt man alles nicht absorbirte Gas in die Luft, und wenn man die Essigsäure im Kolben nun zum Sieden erhitzt, so lässt sie das Chlormethyl entweichen.

Das Chlormethyl liefert dann weiter, wenn es mit Chlor zusammen dem Sonnenlichte ausgesetzt wird:

$$\text{das Chloroform } \left.\begin{matrix}(C_2H)_{,,,}\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$$

Phenol $C_{12}H_6$ und Naphthalin gehen beim Chloriren, Bromiren, Iodiren in Substitutionsproducte über, die an der Stelle von Wasserstoff in ihren Radicalen Chlor, Iod und Brom enthalten.

2) Zweiatomige.

Die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ nehmen beim Zusammenbringen mit Chlor und Brom diese Elemente auf und bilden die bekannten Chloride $C_{2n}H_{2n}Cl_2$ und Bromide $C_{2n}H_{2n}Br_2$. Bei weiter fortgesetztem Chloriren und Bromiren tauschen sie Wasserstoff gegen Chlor und Brom aus und gehen dadurch in gechlorte und gebromte Substitutionsproducte über.

3) Dreiatomige.

Das Chloroform $\left.\begin{matrix}(C_2H)_{,,,}\\ Cl_3\end{matrix}\right\}$ wird durch Reduction des Zweifach-Chlorkohlenstoffs C_2Cl_4 mittels Zink und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (nach Geuther 1858) erhalten. Dieses Verfahren ist darum eine synthetische Methode, weil der Zweifach-Chlorkohlenstoff aus unorganischen Elementen dargestellt werden kann.

Das Propylentribromid $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_{,,,}\\ Br_3\end{matrix}\right\}$ durch Bromiren des Iodpropylens C_6H_5,I (nach Wurtz).

II. SYNTHESE STICKSTOFFLOSER KÖRPER VOM WASSERTYPUS $\left.\begin{matrix}H_n\\ H_n\end{matrix}\right\}O_{2n}$

Die Verbindungen der Körper vom Wassertypus sind wie die vom Wasserstofftypus in diesem Werke stets in die 4 Gruppen: Säuren, Anhydride, Alkohole, Aether vertheilt worden. Da wir bezüglich der Darstellung von diesen Typen angehörigen Körpern eine grössere Anzahl von synthetischen Methoden haben, so sollen die Methoden auf diese Gruppen bezüglich angeordnet worden.

1) Synthese der Säuren.

Die Ameisensäure $\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$, das niedrigste Glied der Säuren $C_{2n}H_{2n}O_4$, kann auf zwei verschiedenen Wegen synthetisch dargestellt werden.

Sie bildet sich nämlich bei der Zersetzung der Blausäure bei Gegenwart von starken Säuren wie Schwefelsäure oder Salzsäure (Pelouze)

oder von Kali (Geiger, Pelouze) und Wasser. Da nun Cyan und folglich auch die Blausäure synthetisch aus den Elementen darstellbare Verbindungen sind, so kann diese Bildung als eine, wenn auch auf einem Umwege bewerkstelligte Synthese angesehen werden. Man hat

$$\underset{\text{Blausäure.}}{\left.\begin{matrix}H\\NC_2\end{matrix}\right\}} + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Ameisens. Ammoniak.}}{\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2}$$

Die Ameisensäure kann ferner, wie Berthelot 1855 lehrte, direct aus Kohlenoxyd und Wasser zusammengesetzt werden, wenn man Kohlenoxyd und Kalihydrat zusammen in einem Kolben einschliesst und diesen längere Zeit einer Temperatur von 100⁰ aussetzt.

$$C_2O_2 + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Ameisens. Kali.}}{\left.\begin{matrix}C_2HO_2\\K\end{matrix}\right\}O_2}$$

Es sind folglich alle ameisensauren Salze und die daraus durch Zersetzung derselben darstellbaren Verbindungen (s. die Kohlenwasserstoffe unter I.) synthetisch darstellbar.

Die Essigsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, also das zweite Glied derselben Reihe, stellte Kolbe nach dem S. 199 angegebenen Verfahren, ausgehend vom Chlorkohlenstoffe und Wasser dar.

Die Propionsäure $\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ wurde von Kolbe und Frankland (1847) durch Zerlegen des Cyanäthyls mittels Kalihydrats dargestellt.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\NC_2\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Propionsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2} + NH_3$$

Die hier speciell für die Propionsäure angegebene Methode ist eine allgemeine, und kann so weit als eine wahre synthetische Methode zur Darstellung der Säuren $C_{2n}H_{2n}O_4$ angesehen werden, als wir im Stande sind, die Alkohole und somit die Cyanverbindungen von Alkoholradicalen darzustellen.

Dieselbe Säure, die Propionsäure, hat ferner Wanklyn 1858 durch Zusammenbringen von Natriumäthyl mit Kohlensäureanhydrid dargestellt, und da wir nun (s. d. Alkohole) die Alkohole bis zu einer gewissen Höhe hinauf synthetisch darstellen können, so kann auch dieses Verfahren vielleicht als ein allgemeineres angesehen werden.

Von zweiatomigen Säuren kann die Milchsäure durch Synthese dargestellt werden. Sie entsteht aus Aldehydammoniak und Blausäure. Der Alkohol $C_4H_6O_2$ lässt sich synthetisch darstellen, und kann durch Oxydationsmittel in Aldehyd verwandelt werden. Ebenso sind Ammoniak und Blausäure synthetisch darstellbar. Lässt man nun auf Aldehydammoniak bei Gegenwart von freier Salzsäure Blausäure einwirken, so erhält man, wie Strecker 1850 lehrte, zuerst Alanin:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\NH_4\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}H\\NC_2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Alanin.}}{C_6H_7NO_4} + \left.\begin{matrix}Cl\\NH_4\end{matrix}\right\}$$ (Strecker).

Wird dann das Alanin nach dem Piria'schen Verfahren mit salpetriger Säure behandelt, so zerfällt es in Milchsäure, Wasser und Stickstoff.

$$\underset{\text{Alanin.}}{C_6H_7O_4} + NO_3 = \underset{\text{Milchsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_6H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4} + N + HO \text{ (Strecker 1850).}$$

2) Synthese der Anhydride.

Von allen den durch Synthese darstellbaren Säuren kann man auch Anhydride ableiten. Zuerst stellt man die Chlorverbindung ihres Radicals dar, und dann lässt man dieses auf ein trocknes Salz der Säure einwirken. So liefern

$$\underset{\text{Chloracetyl}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + \underset{\text{Essigsäureanhydrid.}}{\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Aehnlich entstehen andere Anhydride, wozu S. 244 weitere Beispiele sich finden.

3) Synthese der Alkohole.

Wir können bis jetzt von einatomigen Alkoholen durch Synthese darstellen

den einatomigen		den zweiatomigen		das dreiatomige	
Methylalkohol	$C_2H_4O_2$	Glycol	$C_4H_6O_4$	Glycerin	$C_6H_8O_6$
Aethylalkohol	$C_4H_6O_2$	Propylglycol	$C_6H_8O_4$		
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	Butylglycol	$C_8H_{10}O_4$		
Caprylalkohol	$C_{16}H_{18}O_2$	Amylglycol	$C_{10}H_{12}O_4$		
das Aethal	$C_{32}H_{34}O_2$				

Die dazu dienenden Methoden sind S. 250, 255, 257 und weitere Bemerkungen über den Zusammenhang der Entstehungsarten der Alkohole S. 258 nnd 259 gegeben, und sollen daher hier nur aufgezählt werden. Sie sind:

Für einatomige Alkohole:

1) die Darstellung des Holzgeistes aus Chlormethyl nach Berthelot,
2) die Darstellung des Holzgeistes aus Essigsäure nach Friedel,
3) die Darstellung des Weingeistes, Propylalkohols, Caprylalkohols, Aethals aus den Kohlenwasserstoffen $C_{2n}H_{2n}$ nach Berthelot,
4) die Darstellung der Alkohole aus den Iodverbindungen ihrer Radicale,
5) die Darstellung der Alkohole aus Aminen nach Hunt.

Alle diese Methoden können in den Fällen, wo das Material synthetisch darstellbar ist, als synthetische Methoden für Alkohole angesehen werden.

Für zweiatomige Alkohole:

Die Darstellung der Glycole aus den Iod- und Bromverbindungen der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$, nämlich der Verbindungen $C_{2n}H_{2n}I_2$ und $C_{2n}H_{2n}Br_2$ (nach WURTZ) S. 255.

Für dreiatomige Alkohole:

Die Darstellung aus den Tribromiden von Kohlenwasserstoffen, so die des Glycerins aus dem Propylentribromide $C_6H_5Br_3$ (nach WURTZ) S. 257.

4) Synthese der Aether:

Alle diejenigen Aether, deren Alkohole synthetisch darstellbar sind, können auch als synthetisch darstellbare angesehen werden, was ein Ueberblick über die S. 289—296 aufgeführten Methoden zur Darstellung der Aether darthut.

5) Die Aldehyde und Ketone.

Die meisten Aldehyde werden aus Alkoholen durch Oxydation mit Salpetersäure, Chromsäure und anderen Körpern gewonnen. Alle Aldehyde, deren entsprechende Alkohole synthetisch darstellbar sind, können folglich auch als synthetisch darstellbare Körper angesehen werden. Ueberdies gestattet

1) das S. 306 angegebene Verfahren die Zusammensetzung der Aldehyde aus Salzen der Formylsäurereihe.

2) das S. 307 angegebene Verfahren der Darstellung der Ketone aus den Salzen der den Ketonen verwandten Säuren.

Combinirt man nun alle diejenigen der in diesem Werke verzeichneten Methoden, so weit sie auf die in diesem Capitel besprochenen synthetisch darstellbaren Körper Anwendung finden können, so erhält man schon eine ganz beträchtliche Anzahl von Verbindungen, deren Molecule alle als aus den Elementen construirbar erscheinen, und wenn man die Anzahl der Kohlenstoffatome, die sie einschliessen, als Maassstab für die Höhe der Stufen ansieht, um welche eine Verbindung über der anderen im Systeme der organischen Chemie steht, so kann man heut zu Tage schon eine ansehnlich hohe Stufe auf synthetischem Wege erreichen.

Es ist nun vielleicht von Interesse, einige solche Synthesen im Zusammenhange zu verfolgen. Die nächstfolgenden Beispiele behandeln stickstofflose Körper.

Zuerst habe man durch Glühen von Kohle in Schwefeldampf aus diesen beiden Elementen den Schwefelkohlenstoff, und durch Auflösen von Schwefeleisen in Salzsäure Schwefelwasserstoff, ferner durch Verbrennen von Kohle Kohlenoxydgas bereitet.

Der Schwefelkohlenstoff nun liefert nach dem oben S. 411 ange-

gebenen Verfahren mit Schwefelwasserstoff oder Phosphorwasserstoff erhitzt, Sumpfgas C_2H_4 und ölbildendes Gas C_4H_4.

Das Sumpfgas mit Chlor im Sonnenlichte behandelt, liefert Chlormethyl C_2H_3Cl. Dieses kann entchlort und in Holzgeist umgewandelt werden. Aus dem Holzgeiste kann man dann weiter Iodmethyl und Brommethyl darstellen. Wir können somit vom Sumpfgase aus zur Reihe der einatomigen Alkohole gelangen, und der Holzgeist selbst ist das niedrigste Glied dieser Reihe, er enthält C_2.

Der Holzgeist geht bei Oxydationen in Ameisensäure über, die man überdies aus Kohlenoxyd und Wasser direct zusammensetzen kann. Man sättigt die Ameisensäure mit Baryt und unterwirft dieses Salz der trocknen Destillation. Man erhält hierbei, wie BERTHELOT angiebt, Aethylen C_4H_4 und Propylen C_6H_6.

Aethylen und Propylen mit concentrirter englischer Schwefelsäure längere Zeit geschüttelt binden Wasser und verwandeln sich in Alkohole

$$C_4H_4 + H_2O_2 = C_4H_6O_2 \text{ Weingeist.}$$
$$C_6H_6 + H_2O_2 = C_6H_8O_2 \text{ Propylalkohol.}$$

Der Weingeist geht durch Oxydation über in Essigsäure. Man sättigt diese mit Natron und unterwirft dieses Salz der trocknen Destillation. Es bilden sich hierbei Butylen C_8H_8 und Amylen $C_{10}H_{10}$. Diese mit Schwefelsäure geschüttelt liefern die zugehörigen Alkohole, man kann folglich vom Sumpfgase an

die einatomigen Alkohole:

Methylalkohol	$C_2H_4O_2$
Weingeist	$C_4H_6O_2$
Propylalkohol	$C_6H_8O_2$
Butylalkohol	$C_8H_{10}O_2$
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$

der Reihe nach gewinnen und somit von Verbindungen mit C_2 zu solchen mit C_{10} gelangen. Verfährt man mit jenen Kohlenwasserstoffen C_4H_4, C_6H_6, C_8H_8, $C_{10}H_{10}$, anders und iodirt oder bromirt dieselben, so entstehen die Verbindungen

Iodäthylen	$C_4H_4I_2$	Brombutylen	$C_8H_8Br_2$
Brompropylen	$C_6H_6Br_2$	Bromamylen	$C_{10}H_{10}Br_2$.

Behandelt man diese mit essigsaurem Silber, so entstehen die Acetine der Glycole, und wenn diese mittels Baryt zersetzt werden, essigsaurer Baryt und

die zweiatomigen Alkohole:

Glycol	$C_4H_6O_4$
Propylglycol	$C_6H_8O_4$
Butylglycol	$C_8H_{10}O_4$
Amylglycol	$C_{10}H_{12}O_4$

Stellt man aus dem Propylen C_6H_6 das Tribromid $C_6H_5Br_3$ dar und behandelt dieses mit essigsaurem Silber, so erhält man das Triacetin des Glyceryls. Dieses giebt bei der Verseifung mit Baryt einerseits essigsauren Baryt und andererseits:

den dreiatomigen Alkohol:

Glycerin $C_6H_8O_6$.

Somit kann man von den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ausgehen und die ein-, zwei- und dreiatomigen Alkohole darstellen.

Verfährt man mit dem Propylen noch anders, stellt man z. B. das Iodpropylen C_6H_5I dar und lässt dieses auf oxalsaures Silber einwirken, so erhält man den Oxalsäureäther des Allyls C_6H_5. Dieser mit Ammoniak zersetzt, liefert

$$\text{den Allylalkohol } \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

Damit gelangt man aus der Reihe der Alkohole der Methylreihe, deren Radicale die allgemeine Formel $C_{2n}H_{n+1}$ haben, in die Reihe der Alkohole der Protylreihe, deren Radicalen die allgemeine Formel $C_{2n}H_{2n-1}$ zukommt.

Alle Alkohole liefern nun bei der Oxydation Säuren. Man gelangt auf diese Weise

1) von den einatomigen Alkoholen der Methylreihe zur Formylsäurereihe $C_{2n}H_{2n}O_4$;

2) von den einatomigen Alkoholen der Protylreihe zur Akrylsäurereihe $C_{2n}H_{2n-2}O_4$;

3) von den Glycolen zur Kohlensäure-, Milchsäurereihe und zur Oxalsäurereihe;

4) vom Glycerin zur Glycerinsäure (und auch zur Oxalsäure), im Allgemeinen zu Säuren, die ebenso viel Kohlenstoffe enthalten, wie der Alkohol, aus dem sie entstanden.

Stellt man aus den einatomigen Alkoholen die Cyanverbindungen ihrer Radicale dar und zerlegt diese mittels Kali, so gelangt man ebenfalls in die Formylsäurereihe, indessen in aufsteigender Ordnung, die entstandene Säure enthält in diesem Falle C_2 mehr als der Alkohol, aus dem sie erzeugt wurde.

Geht man dann zu den stickstoffhaltigen Körpern über, so bieten die Hofmann'schen Substitutionsmethoden die Mittel dar, um auch hier kohlenstofflose Körper in solche umzusetzen, deren Kohlenstoffgehalt mit C_2 beginnt und dann um C_2 steigend wächst.

Das Ammoniak NH_3 geht bei der Behandlung mit Iodmethyl der Reihe nach über in

$$\text{Methylamin } N\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \qquad \text{Trimethylamin } N\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right.$$

$$\text{Dimethylamin } N\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right. \qquad \text{Tetramethylammonium } N\left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right.$$

Dieselben Substitutionen kann man mittels Iodäthyl, Iodbutyl, Iodamyl etc. bewirken.

Die Cyansäureäther des Methyls, Aethyls etc. kann man nach dem

Verfahren von Wurtz gleichfalls in Basen der oben bezeichneten Reihe umwandeln und ebenso in zusammengesetzte Harnstoffe.

Die oben S. 328 bis 368 aufgezählten stickstoffhaltigen Basen liefern weitere Beispiele der Erzeugung von kohlenstoffhaltigen Körpern aus Ammoniak und Ammoniakverbindungen, die alle aus den Elementen synthetisch darstellbar erscheinen, wenn die Alkoholradicale, deren Iodverbindungen man zu den Substitutionen verwendet, zu den synthetisch darstellbaren gehören.

Wir sehen nun auch in neuester Zeit dem Harnstoffe einige Körper sich anreihen, die wie dieser zuerst als ein Product des thierischen Organismus aufgefunden und gegenwärtig künstlich darstellbar sind.

Da die Molecule der Essigsäure und das Ammoniak beide aus den Elementen aufgebaut werden können, so gehört das Glycocoll, und entfernter auch die Hippursäure noch hierher.

Man wandelt die Essigsäure $C_4H_4O_4$ zuerst in Bromessigsäure $C_4(H_3Br)O_4$ um, diese behandelt man mit Ammoniak und gewinnt die Amidoessigsäure $C_4(H_3NH_2)O_4$, das ist Glycocoll. Hierauf stellt man

die Zinkverbindung des Glycocolls $= \left.\begin{matrix} C_4\left(H_2N\left\{\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right.\right)O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$

dar und behandelt diese mit Chlorbenzoyl und erhält dann Chlorzink und

Hippursäure (Benzoylamidoessigsäure) $\left.\begin{matrix} C_4\left(H_2N\left\{\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right.\right)O_2 \\ H \end{matrix}\right\}O_2$

Die in der Synthese seit Verlauf des letzten Jahrzehnts gemachten Fortschritte sind gewiss im höchsten Grade ermuthigend. Bedenken wir, dass man bis gegen das Jahr 1828 fast allgemein die Ueberzeugung hatte, die organischen Verbindungen folgten besonderen, durch die Lebenskraft der Organismen geregelten Gesetzen, und seien somit durch den blossen Chemismus nicht darzustellen. Mit der künstlichen Darstellung des Harnstoffs musste die Hoffnung erweckt werden, dass dieser Entdeckung andere der Art folgen würden. Indessen blieb sie noch längere Zeit vereinzelt stehen, und erst die neueste Zeit hat uns eine hinlängliche Anzahl von Beweisen dafür gebracht, dass der Chemiker nicht blos die unter dem Einflusse der Lebensthätigkeit der Organismen aufgebauten Molecule zu zerstören hat, um neue Körper zu entdecken und kennen zu lernen, sondern dass seinen Bestrebungen, die organischen Körper synthetisch darzustellen, keine bis jetzt bestimmbaren Grenzen gesetzt sind.

XI. CAPITEL.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE PRINCIPIEN.

Es ist der Zweck dieses Capitels, diejenigen Ergebnisse der Forschungen auf dem Gebiete der physikalischen Chemie zusammenzustellen, welche auf die Entwicklung der Chemie einen bestimmten Einfluss ausgeübt haben. Sind auf diesem Gebiete bis jetzt im Ganzen auch nur erst wenige Schritte gethan, so liegt es klar vor unsern Augen, dass die mit ihnen eingeschlagene Richtung mehr in die Tiefen dringen wird, als die im Schaffen neuer Körper so fruchtbare Chemie unserer Tage.

Wir wollen die Betrachtungen, welche den Gegenstand dieses Capitels ausmachen sollen, mit einer Besprechung der hinsichtlich der Materie jetzt herrschenden Ansichten einleiten und uns übrigens auf die Darlegung derjenigen Lehren der physikalischen Chemie beschränken, welche bei Beurtheilungen chemischer Verbindungen, bei der Aufstellung der Formeln für neuentdeckte Körper und bei der Classification der bekannten allgemeiner und gewissermaassen methodisch zu Rathe gezogen werden.

Was zuerst die wägbare Materie der Körper anbetrifft, so kann man sich dieselbe als ein Continuum denken, welches das Volum des Körpers erfüllt. Die materiellen Punkte der Materie sind dann in mathematischem Sinne des Wortes unendlich klein zu nehmen, und es giebt dann zwischen je zweien solcher Theilchen keinen Zwischenraum. Die verschiedenen Dichten der Materie erscheinen bei solcher Betrachtung als Eigenschaften der Materie, die chemische Verbindung wird dann eine Durchdringung bis ins Unendliche.

Man kann die Materie sich so denken, allein bezüglich der Erscheinungen, welche die Materie bei chemischen und physikalischen Actionen wahrnehmen lässt, namentlich in Betreff der bestimmten chemischen Proportionen, nach denen die Elemente sich mit einander verbinden, bei ihrer Zersetzung sich wieder trennen, und ferner bezüglich der Fortpflanzung, Brechung, Reflexion und Polarisation des Lichtes und der Erscheinungen der Elektricität kann man mit einer solchen Vorstellung

der Materie nichts anfangen, und sie darf wohl als eine aufgestellte aber auch beseitigte Ansicht von der Materie angesehen werden.

Der heutigen Chemie und Physik liegt die Atomistik zu Grunde. Die Materie besteht dieser Lehre zufolge nicht aus unendlich kleinen, sondern aus endlichen ausserordentlich kleinen Theilen, Atomen, die ihrer Masse nach unwandelbar sind. Die Materie eines Körpers ist dieser Ansicht zufolge ein Aggregat von Atomen, die in gewissen Entfernungen von einander stehen. Diese Entfernung und das Gewicht der Atome bedingen die Dichte der Materie und deren Aggregatzustand. Die Naturgesetze, welche das Verhalten der Atome zu einander bestimmen, denen zufolge Anziehungen und Abstossungen, Bewegungen und Ruhe stattbaben, bezeichnen wir als Kräfte.

Man hat nicht selten der Atomistik entgegen gehalten, dass der Begriff einer begränzten Theilbarkeit erzwungen sei. Man kann einen Würfel von einer gewissen Grösse durch drei rechtwinklige Schnitte in acht kleinere theilen, mit jedem so erhaltenen wieder so verfahren und diese Theilung unendlich fortgesetzt sich denken. Dass der Begriff einer unendlichen Theilbarkeit ein vernünftiger ist, das kann nicht in Zweifel gezogen werden, allein es folgt aus diesem Begriffe keineswegs, dass die Natur bei den Atomen von einer unendlichen Theilbarkeit Gebrauch mache. Unser Planet besteht sichtbar aus verschiedenen Theilen, und doch wird er im Planetensysteme keine andere Function als die eines ganzen Planeten verrichten, und ebenso können auch die Atome, obschon sie unendlich theilbar gedacht werden können, in den Atomsystemen, welche wir eben mit dem Ausdrucke Molecul bezeichnen, auch lediglich als bestimmte Ganze fungiren, deren Grösse oder Schwere für die Dauer unserer Planeten ein für allemal unabänderlich ist.

Die Atomistik lässt übrigens bezüglich der Atome zwei verschiedene Ansichten zu. Wir können uns nämlich einmal vorstellen, die Atome haben alle gleiche Massen, und ein andermal annehmen, die Atome der verschiedenen Elemente haben von Natur verschiedene Massen. Die verschieden schweren Atome der jetzigen Elemente sind der ersteren Ansicht zufolge schon als zusammengesetzte Atome aufzufassen.

Wenn das Wasserstoffatom 1 und das Sauerstoffatom 8 wiegt, so enthält letzteres unfehlbar und bei jeder beliebigen Ansicht von der Beschaffenheit der Atome achtmal so viel materielle Punkte wie ein Atom Wasserstoff. Es ist möglich, dass das Sauerstoffatom von Natur 8 Mal so viel Masse hat als das Wasserstoffatom, aber ebensogut ist es auch möglich, dass das Sauerstoffatom ein aus 8 einfachen Atomen zusammengesetztes ist.

Betrachtet man die Atome als alle gleich gross und schwer, so läuft das im Grunde auf die Annahme einer einzigen Urmaterie hinaus. Die uns verschieden erscheinenden etwa 60 Elemente wären dann alle, vielleicht mit Ausnahme des Wasserstoffs, noch zerlegbar, und erscheinen uns nur deshalb als Elemente, weil wir sie bis jetzt nicht zerlegen können. Dieser Ansicht kann man positiv nichts entgegenstellen, im Gegentheile erscheint dabei der Uebergang von dem Begriffe der Metalle zu

positiven Radicalen, von dem der Metalloide zu den negativen Radicalen erleichtert zu sein. Der Grund dafür, dass z. B. der Sauerstoff stets aus 8 einzelnen Atomen bestehend in Verbindung mit anderen Elementen eingeht, ist nicht schwieriger und nicht leichter zu begreifen als der, dass das Wasser eben immer mit dem Atomgewichte 9 in andere Verbindungen eingeht. Diese erstere Ansicht würde aber eine Bedingung fordern, die nothwendig erfüllt sein müsste.

Gesetzt, das Wasserstoffatom sei das einfache Uratom, so müssten nun alle anderen Atomgewichte ganze Vielfache von diesem Atom sein. Für eine grössere Anzahl von Atomgewichten hat sich diese Bedingung nun in dem Maasse strenger erfüllt, als die Methoden der Atomgewichtsbestimmungen exacter wurden. Für eine gewisse Anzahl anderer aber trat das Gegentheil hervor. Es ist nun denkbar, dass das Wasserstoffatom noch kein Atom, sondern bereits ein Molecul von Uratomen sei, und dass die Atomgewichte somit nicht Multipla vom Atomgewichte des Wasserstoffs, sondern vielleicht von Halben, Vierteln u. s. w. derselben seien; wenn es daher auch wirklich Atomgewichte giebt, die nicht ganze Multipla von dem des Wasserstoffs sind, so liegt darin noch kein Beweis für die Unrichtigkeit der Ansicht, dass die eigentlichen Atome alle gleiche Massen haben, und dass es nur eine einzige Urmaterie gebe.

Folgt man statt dieser der anderen Ansicht, die Atome der verschiedenen Elemente haben von Natur verschiedene Massen, so liegt kein Grund vor, den Atomen nur solche Massen zuzuschreiben, dass sie gerade Multipla von der Masse des Wasserstoffatoms oder eines Theils der letzteren werden.

Es ist nicht unmöglich, dass diese Frage auf dem Wege des Versuchs entschieden werden kann, und es erhellet hieraus die Bedeutung, welche wiederholte sehr genaue Atomgewichtsbestimmungen haben. Die Atomgewichte werden von manchen Chemikern als für unsere Zwecke genau genug bestimmt angesehen, und es ist wahr, dass sie zur Berechnung von Analysen ausreichen, in Bezug auf die Erkenntniss der Naturgesetze aber, welche den Chemismus regieren, kann man die Bestrebungen derjenigen Chemiker, welche die Atomgewichte zu berichtigen suchten, nicht hoch genug anschlagen.

Es ist hier der Ort, auf einige in neuester Zeit von Dumas ausgeführte Arbeiten einzugehen. Nachdem derselbe schon früher eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt hatte, welche dahin führten, dass mehreren Elementen und besonders den organische Gebilde erzeugenden Atomgewichte zukommen, die ganze Multipla vom Atomgewichte des Wasserstoffs sind, zeigte derselbe in neuester Zeit, dass gegenwärtig 4 Gruppen von Elementen unterschieden werden müssen, nämlich

1) drei Elemente, deren Atomgewichte Multipla von dem Viertel des Atomgewichts vom Wasserstoff sind. Diese sind

Aluminium	13,75
Strontium	43,75
Zink	32,75

2) Sieben Elemente, deren Atomgewichte Multipla von der Hälfte des Gewichts vom Wasserstoff sind. Diese sind:

Chlor	35,5	Nickel	29,5
Magnesium	12,25	Kobalt	29,5
Mangan	27,5	Blei	103,5
Barium	68,5		

3) Zwei und zwanzig Elemente, deren Atomgewichte Multipla vom ganzen Atomgewichte des Wasserstoffs sind: Es sind folgende:

Sauerstoff	8	Iod	127
Schwefel	16	Kohlenstoff	6
Selen	40	Silicium	14 (oder 21)
Tellur	64	Molybdän	48
Stickstoff	14	Wolfram	92
Phosphor	31	Lithium	7
Arsen	75	Natrium	23
Antimon	122	Calcium	20
Wismuth	214	Eisen	28
Fluor	19	Cadmium	56
Brom	80	Zinn	59

4) die übrigen Elemente, insofern sie sich nicht auf so einfache Weise auf das Atomgewicht vom Wasserstoff beziehen lassen.

Bezöge man also alle Atomgewichte statt auf das Wasserstoffatom auf das Viertel davon als Einheit, so würden im Ganzen 32 Atomgewichte als ganze Multipla von dieser letzteren sich darstellen lassen.

Von Interesse ist ferner die von Dumas gemachte Bemerkung, dass mehrere Elemente, die sich hinsichtlich der Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten in Reihen anordnen lassen, in diese Reihen so eingefügt werden können, dass die Atomgewichte der einzelnen Elemente immer um eine bestimmte Differenz fortlaufen.

So zeigen in folgender Tabelle in der Gruppe I. die Aequivalente N, und Sb dieselbe Differenz (108), wie Fl und I; die Aequivalente N und As dieselbe Differenz (61), wie Fl und Br. Die Zahlen der oberen Reihe sind immer um 5 grösser, als die der darunter stehenden Reihe, nur bei P und Cl findet man statt 5 die Differenz 4,5.

In der Gruppe II. beträgt die Differenz zwischen den Aequivalenten der oberen und untern Zeile 4.

In der Gruppe III. beträgt dieselbe Differenz 3.

I.

Fluor	19	Chlor	35,5	Brom	80	Iod	127	Differenz 5.
Stickstoff	14	Phosphor	31	Arsen	75	Antimon	122	

II.

Magnesium	12,25	Calcium	20	Strontium	43,75	Barium	68,5	Blei	103,5	Differenz 4.
Sauerstoff	8	Schwefel	16	Selen	39,75	Tellur	64,5	Osmium	99,5	

III.

Ammonium	18	Methylamm.	32	Aethylamm.	46	Propylamm.	60 etc.	Differenz 3.
Methylium	15	Aethylium	29	Propylium	43	Butylium	57 etc.	

Die in vorstehender Tabelle verzeichneten Elemente sind in den vorigen Capiteln häufig in chemischer Beziehung ganz in derselben Ordnung zusammengestellt. Es sind:

1) Fluor, Chlor, Brom, Iod.

2) Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon.

3) Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Blei.

4) Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur.

5) Ammonium, Methylammonium, Aethylammonium etc.

6) Methylium, Propylium, Butylium etc. gerade diejenigen Gruppen, deren Glieder durchaus als gegenseitige Vertreter angesehen wurden.

Es ist nicht zu verkennen, dass die homologen Reihen der Radicale der organischen Chemie mit diesen Reihen von Elementen eine Analogie haben, die sich bis zu einem gewissen Grade in den oben besprochenen Differenzen der Atomgewichte wiederfinden. Die Glieder einer homologen Reihe aber sind nichts Anderes als chemisch ähnlich sich verhaltende Körper, deren Atomgewichte um die constante Differenz $C_2H_2 = 14$ zunehmen, was nun allerdings den Gedanken nahe legt, es möchten in einer Reihe, wie z. B. Fluor, Chlor, Brom und Iod sie bilden, die Atome der letzteren Glieder auch durch hinzutreten gewisser Summen von Uratomen zu dem Atom vom Fluor entstehen, was denn eben nichts Anderes hiesse, als unsere jetzigen Elemente seien noch nicht die wahren Elemente, sondern bereits Molecule. Im Uebrigen aber haben wir bis jetzt gar keinen Anhaltepunkt, um ein Urtheil über die Richtigkeit einer solchen gedachten Beschaffenheit der heutigen Elemente zu fällen, und mit den Mitteln, welche der Chemie unsrer Zeit zu Gebote stehen, wird man die jetzt angenommenen Elemente auch nicht weiter zerlegen können.

Demnach darf man aus den im Vorstehenden berührten Analogien jedenfalls keinen Beweis gegen die andere Ansicht der Atomistik, der zufolge die Atome verschiedener Elemente von Natur ein verschiedenes Gewicht haben, zu ziehen suchen. Dieser letzteren Ansicht zufolge giebt es ein für allemal eine gewisse Summe verschiedener Atome und somit auch verschiedener Materien, die in keinem genetischen Zusammenhange mit einander zu stehen brauchen. Dabei fällt die Idee von einer einzigen Urmaterie natürlich ganz weg, und man betrachtet die Erscheinung, dass eben circa 60 Elemente unseren Planeten zusammensetzen, als ein durch Erfahrung festgestelltes Factum, von dessen Begründung wir nun einmal noch keinen Begriff haben.

Das Resultat aller dieser bezüglich der Atomistik angestellten Betrachtungen ist also kurz das, dass wir die Atomistik zwar als Grundlage der Chemie wie der Physik anerkennen, über die Frage aber, ob wir alle eigentlichen Atome als Körper von gleichen oder verschiedenen Massen anzusehen haben im Zweifel bleiben.

Wenn die Materie eines Körpers nun aber einmal kein Continuum, sondern ein Aggregat von kleinen Massen ist, die in gewissen Entfernungen von einander stehen, so sollte man meinen, es müssten die regelmässigen Gestalten der Krystalle uns Anhaltepunkte zur Entscheidung

über diese Frage geben. Denn eine chemische Verbindung, deren Zusammenhang wir kennen und die z. B. ein Tetraeder, ein Oktaeder oder einen Würfel bildet, lässt sich nicht aus einer jeden beliebigen Anzahl von Atomen symmetrisch und den Attractionsgesetzen entsprechend zusammensetzen, sondern nur aus ganz bestimmten Anzahlen. Hierdurch wird der Gedanke nahe gelegt, man müsse durch Vergleichung der chemischen Formel mit der Krystallform z. B. darüber zur Klarheit kommen können, ob das Eis, dessen Krystalle man den vorliegenden Beobachtungen zufolge von der doppeltsechsseitigen Pyramide oder auch von einem Rhomboeder ableiten kann, die Formel $H_2O_2 = 4$ Atomen oder $H_2O = 3$ Atomen hat. Forschungen der Art sind nun auch wirklich angestellt worden und zwar auf zwei verschiedenen Wegen.

Den einen dieser Wege könnte man als einen speculativen bezeichnen, in sofern versucht worden ist, die bekannte Krystallform eines zusammengesetzten Körpers durch eine muthmaassliche Anordnung der Atome stereometrisch so herzustellen, dass sich dabei die einzelnen Atome symmetrisch um den Schwerpunkt des Krystalles vertheilt vorfinden und zur Herstellung des Krystalles nun auch wirklich gerade so viel Atome verbraucht werden, wie die bekannte Zusammensetzung des Körpers, dessen Krystall eben construirt wird, es fordert. Während man einen Würfel aus 8, 27, 64 etc. Kugeln construiren kann, erfordert die Construction von Oktaedern deren 6, 19, 44 etc., und so liessen sich für jede Krystallform leicht Reihen von Zahlen entwerfen, welche die zur Construction der verschiedenen Krystalle erforderlichen Anzahlen von Atomen angeben. Folgt man dabei der gewöhnlichen atomischen Ansicht, die durch die S. 2 aufgestellten Atomgewichtstabellen ausgedrückt ist, der zufolge die wahren Atome verschiedene Massen haben, so ist nicht zu verkennen, dass die einfachen Verhältnisse, in denen die Verbindungen von zwei Körpern statthaben, sich meist alle ohne Zwang durch blosses Aneinanderlegen der einzelnen Atome in linearer Richtung herstellen lassen, indem das Factum, dass die Verbindungsverhältnisse zwischen zwei Materien, von denen eine das Atomgewicht A, das andere das Atomgewicht B hat, die von $1 : 1^1/_2 : 2 : 3 : 4 : 5$ sind, sich von selbst durch die Aufeinanderfolge und den Abschluss des zusammengesetzten Atoms herausstellt; man hat

1 : 1 in der Combination AB.
1 : $1^1/_2$ in der Combination BABAB.
1 : 2 in der Combination BAB.
1 : 3 in der Combination BAB + B.
1 : 4 in der Combination BBABB.

Versuche der Art nun, die Atome zunächst in solche lineare Molecule anzuordnen und daraus den Körper eines Krystalles zu construiren, hat Gaudin in mehreren Abhandlungen vorgelegt, und es mag aus einer derselben (*Compt. rend. T. XLV. p. 920*) Folgendes hier beispielsweise seinen Platz finden.

Gaudin stellt sich vor, alle Molecule, ohne Ausnahme, bestehen aus linearen, parallel neben einander gestellten Atomen. Ein gewisses

System von Atomen, die in einer und derselben geraden Linie so aufgestellt sind, dass 1 Atom der einen Materie zwischen 2 Atomen einer anderen gleich weit von den beiden letzteren entfernt steht, nennt er ein lineares Molecul. Das einfachste Molecul besteht daher aus 3 Atomen. Gaudin nennt es die Linie oder die Einheit des Gleichgewichts. Es giebt auch lineare Molecule mit 5—7 Atomen, die er Axen der zweiten und dritten Ordnung nennt, bei diesen aber ist die Bedingung des Gleichgewichts dreimal vorhanden. 1 Molecul Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd z. B. kann für sich allein eine Axe der zweiten Ordnung darstellen, denn stellt man 1 Atom Sauerstoff in die Mitte, ferner an jedes Ende 1 Atom Sauerstoff, so bleiben zwei Zwischenräume zwischen diesen 3 Atomen Sauerstoff, und stellt man in jeden Zwischenraum 1 Atom Aluminium, Eisen und Chrom, so befindet sich jedes Atom dieser Metalle beiderseits zwischen Sauerstoff eingeschlossen.

Eine siebenatomige Axe kann durch ein Molecul eines Monoxydaluminats gebildet werden. Alle grossen Axen der Feldspathmolecule sind derartige Bildungen. Auf einer solchen Axe liegt in der That jedes Atom Metall, ebenso wie das Aluminium, zwischen 2 Atomen Sauerstoff; so verhält es sich z. B. in dem Molecule OKOAlOAlO, das das Molecul des Kalialuminats sein würde.

Nun aber kann man jeden regulär polyedrischen Körper, oder, was dasselbe ist, jeden Krystall dadurch erzeugen, dass man diese 3 Axen parallel neben einander gruppirt. So z. B. wird der Krystall des wasserhaltigen Chlorcalciums, das regulär sechsseitige Säulen bildet, erhalten, wenn man das Molecul Chlorcalcium in die Mitte und die 6 Molecule Wasser, die es enthält, darum herum stellt. Beide Molecule, das des Wassers, wie das des Chlorcalciums, sind Molecule der ersten Ordnung; das Chlorcalcium führt 1 Atom Calcium zwischen 2 Atomen Chlor, das Wasser 1 Atom Sauerstoff zwischen 2 Atomen Wasserstoff.

Die regulär sechsseitige Säule ist die einzige Gestalt, welche das wasserhaltige Chlorcalcium bilden kann.

Wie schon oben bemerkt, nennt Gaudin „Axe des Gleichgewichts erster Ordnung" die Stellung, bei der 1 Atom einer Substanz beiderseits gleich weit absteht von 2 Atomen einer anderen Substanz. Bei dem Chlorcalcium ist diese Stellung nun nicht blos in der linearen Richtung der einzelnen Molecule, sondern auch rechtwinklig und schiefwinklig gegen diese Richtung vorhanden. Denn das eine Atom Calcium liegt im Centrum eines Hexagons, umringt von 6 Atomen Sauerstoff in derselben Ebene; man kann durch sie also 3 Axen ziehen, die jedesmal durch 2 Atome Sauerstoff an den Enden und das dazwischen liegende Calciumatom gehen, und somit auch in dieser Ebene dreimal das Gleichgewicht erster Ordnung verificiren.

Wir haben folglich beim Salze $CaCl + 6\,HO$ (es muss bezüglich dieser Darstellung $CaCl_2 + 6\,H_2O$ geschrieben werden) 7 Mal in einer und 3 Mal in einer anderen Richtung, im Ganzen 10 Mal das Gleichgewicht erster Ordnung. Das ganze Molecul aber enthält 3 Mal $7 = 21$

Atome. Drückt n die Anzahl der Atome aus, so hat man $\frac{n-1}{2}$ Mal jenes Gleichgewicht. Dieser Ausdruck findet sich als maassgebend für alle Atomgruppen von 1 bis 25, wenn man allein den mittleren Durchschnitt des Moleculs, die Aequatorialebene desselben, ins Auge fasst. Zieht man aber auch noch andere mit der Aequatorialebene parallele und unter Winkeln von 45⁰ dagegen geneigte Ebenen in Betracht, so findet man die Verification jenes Gleichgewichtsgesetzes noch vielfach öfter. Beim Chlorcalcium 22 Mal für 21 Atome.

Wenn es gelänge für jede chemische Verbindung auf gleichem Wege den ihr zugehörigen Krystall zu construiren, so würde daraus endlich ein Beweis für die Richtigkeit der Ansicht von der Gruppirung der Atome in einer chemischen Verbindung und zugleich von der Richtigkeit, dass die jetzt angenommenen Elemente eben Elemente sind und die Atome folglich verschiedene Massen haben, hervorgehen.

Bis jetzt lassen sich aber nicht alle Krystalle auf solchem Wege construiren, und da man alle in der Natur vorkommenden Krystalle auf 7 Grundformen zurückführen und die Anzahl der bekannten chemischen Verbindungen sehr gross ist, so ist es ebensowohl möglich, dass jene Uebereinstimmungen, die auf den ersten Blick frappant zu sein scheinen, doch nur daher kommen, dass unter den vielen Verbindungen, deren Krystallmolecul man nicht in solcher Weise construiren kann, sich auch einige vorfinden, wo die Zahlenverhältnisse so zutreffen, wie die im Vorigen angenommenen Bedingungen es fordern.

Jedenfalls liegt Alles, was für die Richtigkeit einer solchen Gruppirung der Atome und für die Beschaffenheit der Atome selbst spricht, allein in der Uebereinstimmung der zum Aufbau der Molecule, wie z. B. der des Wassers, Chlorcalciums, eines Feldspaths erforderlichen Anzahl von einzelnen Atomen mit der Symmetrie der Krystalle, die diese Körper bilden, und ihrer chemischen Formel begründet.

Nun aber lässt sich leicht zeigen, dass man für eine grössere Anzahl von chemischen Verbindungen solche symmetrische Molecule auch zusammensetzen kann, wenn man von der anderen oben besprochenen atomistischen Ansicht ausgeht, der zufolge die eigentlichen Atome alle gleiche Massen haben, was im Folgenden weiter erläutert werden soll.

Man setze einmal voraus, alle Atome seien gleich grosse und gleich schwere Kugeln. Das jetzige Atom des Wasserstoffs (H = 1 gesetzt) bestehe in einer einzigen Kugel und sei ein Uratom. Das Atom des Sauerstoffs muss dann ein Molecul sein und durch Aneinanderlegen von 8 Uratomen entstehen.

Stellt man sich nun die Aufgabe, einige Molecule, z. B. die des Wassers, der Alkohole der Methylreihe, der Säuren der Formylreihe, so zu construiren, dass die daraus hervorgehenden Molecule unter einander stereometrisch so weit einander ähnlich bleiben, als es die Analogien, die unter diesen Körpern in chemischer Beziehung statthaben, fordern, so überzeugt man sich leicht, dass diese Aufgabe bis zu einem gewissen Grade ebenso gut gelöst werden kann, als die symmetrische

Construction mehrerer Krystalle von Oxyden, Chloriden u. s. w. auf dem obigen anderen Wege.

Das Wassermolecul $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ lässt sich z. B. folgendermaassen construiren. Man lege zunächst auf einer Ebene zwei Wasserstoffkugeln aneinander. Dann so viel Sauerstoffkugeln darum herum, als erforderlich sind, um die beiden Wasserstoffkugeln zu umschliessen, doch so, dass diese letzteren Kugeln sich alle berühren und auch die beiden Wasserstoffkugeln berührt werden. Hierzu sind nicht mehr und nicht weniger als 8 Kugeln nothwendig. Man erhält eine einer Ellipse ähnliche Figur, diese kann man nun oben und unten noch symmetrisch mit je 4 Kugeln bedecken und erhält dann einen ungefähr ellipsoidischen Kugelhaufen, der 2 Wasserstoffkugeln, von 16 Sauerstoffkugeln umschlossen, darstellt.

Das Molecul $\left.\begin{matrix}H\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$ kann man auf ähnliche Weise construiren. Man lege zunächst 2 Wasserstoffkugeln aneinander dann zwei andere dagegen ins Kreuz. Nun vertheile man 12 Kohlenstoffkugeln und 16 Sauerstoffkugeln regelmässig unter einander um dieses Kreuz, und man erhält einen ganz symmetrisch gebildeten ellipsoidischen Kugelhaufen, in welchem die Kohlenstoffatome in zwei sich kreuzenden Ringen zu stehen kommen.

Ebenso lassen sich weiter die Molecule der übrigen Alkohole und der Säuren der Formylreihe construiren.

Der Kohlenstoff krystallisirt als Diamant in Oktaedern. Dieses kann man aus 6 Kugeln gerade zusammensetzen und somit dessen Molecul mit dem ihm zukommenden Atomgewicht = 6 ohne Weiteres construiren. Um dieses Oktaeder lassen sich symmetrisch gerade 8 Sauerstoffkugeln über den Mitten der Oktaederflächen aufstellen, um eine Gruppirung, wie die Formel CO des Kohlenoxydmoleculs sie fordert, zu erhalten.

Man kann ferner eine Anzahl von krystallisirten zusammengesetzten Körpern herausfinden, deren Molecule sich alle symmetrisch aus gleich grossen und gleich schweren Uratomen so construiren lassen, dass die Anordnung der Atomkugeln sogar den Spaltbarkeiten entspricht. Setzte man dann weiter voraus, das Wasserstoffatom sei selbst schon ein Molecul, in welchem Atome in gewissen Entfernungen von einander stehen, so würden sich auch die Substitutionen z. B. von 1 Gewichtstheil Wasserstoff durch 35,5 Gewichtstheile Chlor durch die Annahme erklären lassen, dass diese Molecule gleich grosse Körper, etwa kugelige Aggregate von gleichem Volum, wären.

Alles, was man auf dem einen wie dem anderen Wege der Speculation erreicht hat, ist hier und da eine frappante Uebereinstimmung zwischen Atomgewicht, der Anzahl der zur Herstellung des Moleculs und des Krystalles erforderlichen Anzahl von einzelnen Atomen und der chemischen Formel. Bei weiterer Umsicht aber stösst man dabei auf Widersprüche in den Folgerungen, welche aus den gemachten Voraus-

setzungen nothwendig fliessen, die man nur dadurch beseitigen kann, dass man Hypothesen auf Hypothesen fort baut.

Wenn nun auch nicht geläugnet werden kann, dass diese Wege der Speculation in Zukunft möglicher Weise zur Wahrheit führen können, so kann man aus ihrer Vergangenheit und Gegenwart doch auch keinen anderen Ausspruch thun als den, dass alle derartigen Unternehmungen bis jetzt keinen Erfolg gehabt und die Chemie um keinen Schritt weiter gefördert haben.

Ganz anders verhält es sich mit dem, was man auf einem anderen Wege, nämlich auf dem Wege der Forschung, über den Zusammenhang zwischen der Krystallform und der atomistischen Zusammensetzung der Körper erreicht hat. Diese Forschungen haben allerdings nicht den Zweck gehabt, die Natur der Elemente zu ermitteln, worauf vorige Versuche hinauslaufen, durch die Bestimmungen der Krystallformen einerseits aber, und andererseits durch exacte Analysen der verschiedenen chemischen Verbindungen, sowohl der von der Natur, wie der vom Chemiker künstlich erzeugten, gelangte man wenigstens zur Erkenntniss gewisser Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung der Körper, und wenn diese Erkenntniss von Naturgesetzen auch noch beschränkt ist, so hat sie doch über ein gewisses Gebiet und bis zu einem gewissen Grade auch bezüglich der Atomistik das schönste Licht verbreitet. Die auf diesem Wege gewonnenen Thatsachen machen den Gegenstand der sogenannten Lehre vom Isomorphismus aus, welche gegenwärtig eine bestimmte und bedeutende Leistung hinter sich hat, und es soll nun in dem Nächstfolgenden davon die Rede sein.

I. ABSCHNITT. DER ISOMORPHISMUS.

Der Isomorphismus ist eine Schöpfung Mitscherlich's. Dieser Chemiker bewies in den Jahren 1819 und 1820 zuerst, dass chemische Verbindungen von gleicher atomischer Zusammensetzung, obschon sie verschiedene Elemente enthalten mögen, gewöhnlich dieselbe Krystallform haben. Die Lehre vom Isomorphismus griff sogleich mit ihrem Erscheinen lebendig in die Entwicklung der Chemie ihrer Zeit ein und wurde in dem Maasse, als sie selbst fester begründet wurde, von immer höherer Bedeutung, und die heutige Lehre vom Isomorphismus hat eine ganze Reihe der fruchtbarsten Leistungen hinter sich, von denen wir folgende namhaft machen wollen. Zu der Zeit, als Mitscherlich mt der Lehre vom Isomorphismus hervortrat, hatte Berzelius bereits 1814 den ersten Versuch gemacht, die Mineralogie gegenüber den mineralogschen Systemen von Werner einerseits und Hauy andererseits als ein Excerpt der Chemie zu betrachten, und die Mineralien nach rein chemischen Principien zu classificiren. Berzelius hatte dieser Classification seine derzeitige elektrochemische Reihe der Elemente zu Grunde gelegt und die Mineralien damals nach ihren elektropositiven Bestandtheilen geordnet. Zu derselben Zeit herrschte aber auch noch die von Hauy auf-

gestellte Lehre, dass die verschiedene chemische Zusammensetzung zweier Mineralkörper unzertrennlich mit einer verschiedenen Grundform ihrer Krystalle verbunden sei, wobei Haüy nur in Bezug auf die im regulären Systeme krystallisirenden Mineralien Ausnahmen zuliess.

Die Lehre vom Isomorphismus widerlegte nun unmittelbar mit ihrem Auftreten die Haüy'sche Lehre, zwang aber auch Berzelius zu einer gänzlichen Umänderung seines chemischen Systems der Mineralogie. In den Jahren von 1819 bis 1824 war, auf Anregung von Berzelius, schon eine nicht unbedeutende Anzahl von Mineralien auf Isomorphismus bezüglich untersucht worden, und für die Vertretungen, welche dieser Lehre zufolge unter gewissen Reihen von Elementen statthaben, lagen schon Beweise genug vor.

Da nun Berzelius die Minerale eben nach den Basen geordnet hatte, so musste er diese Classification aufgeben.

Dieser Schritt ist nachher für Berzelius selbst von bedeutenden Folgen gewesen und führte den grossen Lehrer der Chemie selbst dem Ziele näher, das er verfolgte. Der von Berzelius geschehene Ausspruch nämlich, die Mineralogie sei ein Excerpt der Chemie, fand 1814 keinen Anklang und ist auch später bis gegen Berzelius' Ende bestritten.

Als aber Berzelius 1824, durch den Einfluss der Lehre vom Isomorphismus getrieben, sein chemisches System dahin abänderte, dass er die Mineralien nach ihren elektronegativen Bestandtheilen ordnete, gewann sein System auch einen ganz bedeutenden Einfluss und obschon die bedeutendsten Mineralogen der Zeit mit einer reinchemischen Behandlung der Mineralogie sich nicht einverstanden erklärten, so gingen ihre Systeme doch von nun an mehr und mehr in gemischte über, d. h. bei den Classificationen nahm die chemische Zusammensetzung neben der Krystallform und den äusseren Kennzeichen eines Minerals einen immer bedeutenderen Platz ein. Berzelius brauchte indessen von nun an seine Ansicht von der Mineralogie nicht wieder fallen zu lassen und noch einige Jahre vor seinem Tode (*Poggend. Annal. Bd. LXXI. S. 465 bis 516. 1847*) sagte er

die erste Hauptbedingung eines mineralischen Systems ist, dass nichts anderes als die Zusammensetzung an der Basis der Classification Theil haben darf.

Und er schlug dann folgende Anordnung der Elemente als eine solche elektrochemische Anordnung vor:

Kalium	Aluminium	Kobalt	Rhodium	Titan
Natrium	Zirkonium	Zink	Ruthenium	Tantal
Lithium	Thorium	Kadmium	Iridium	Niob
Ammonium	Cer	Zinn	Platin	Pelop
Barium	Lanthan	Blei	Osmium	Wolfram
Strontium	Didym	Wismuth	Gold	Molybdän
Calcium	Uran	Kupfer	Wasserstoff	Vanadin
Magnesium	Mangan	Quecksilber	Kiesel	Chrom
Yttrium	Eisen	Silber	Kohlenstoff	Tellur
Beryllium	Nickel	Palladium	Bor	Antimon

Arsen	Stickstoff	Schwefel	Iod	Chlor
Phosphor	Selen	Sauerstoff	Brom	Fluor.

und empfahl das System der Mineralogie nun auf diese Anordnung zu stützen und etwa folgende Ordnungen anzunehmen.

1) Die oben genannten und geordneten Grundstoffe in derselben Reihenfolge. 2) Verbindungen der Metalle unter einander, und zwar in der Ordnung, dass die Verbindung unter das Metall gesetzt wird, welches in obiger Anordnung einen späteren Platz einnimmt, wobei man die binären Verbindungen zuerst und die Verbindungen von binären mit binären folgen lässt. 3) Verbindungen der Grundstoffe mit Basenbildnern. Seleniate, Sulfurete und Oxyde, indem man sie nach der Ordnung der Elemente aufführt. 4) Verbindungen der Grundstoffe mit Salzbildnern, Haloidsalze, und nach jedem einzelnen Salze die natürlichen Verbindungen, die es davon giebt, mit Wasser, mit dem Oxyd des Radicals und andern Haloidsalzen. 5) Verbindungen elektropositiver Oxyde (Basen) mit elektronegativen Oxyden (Säuren), Hydrate, Silicate, Carbonate, Borate, Titanate, Tantalate, Wolframiate, Molybdate, Vanadate, Antimoniate, Arseniate, Phosphate, Nitrate und Sulfate mit ihren Verbindungen mit Wasser unmittelbar nach dem wasserfreien Salze und darnach ihre basischen Verbindungen, wasserfreie und wasserhaltige, und sodann ihre Doppelsalze mit Haloid- und Sauerstoffsalzen von allen Salzen der in der Tabelle der Grundstoffe vorhergehenden Metalle, in der Ordnung, wie das Radical der Base in dem hinzukommenden Salze in der Tabelle aufgeführt ist.

Man sieht hieraus, wie in diesem Systeme unmittelbar nach der ersten und zweiten Ordnung, welche im Grunde blos von den Elemente handelt, in den folgenden Ordnungen die elektronegativen Elemente bei der Classification maassgebend werden.

Eine zweite bedeutende Leistung hatte der Isomorphismus in Bezug auf die Feststellung der Formeln und Atomgewichte. Denn wenn es der Lehre vom Isomorphismus zufolge nun erfahrungsmässig fest steht, dass Körper von gleicher atomischer Zusammensetzung gewöhnlich eine gleiche oder fast gleiche Gestalt haben, so kann in gewissen Fällen, wenn auch nicht immer, der Rückschluss von der Krystallform auf die atomische Zusammensetzung gemacht werden. Der Thonerde z. B. hat man besonders aus dem Grunde die Formel Al_2O_3 und nicht eine Formel von der Gestalt RO (oder R_2O_2) beigelegt, weil sie das Eisenoxyd in einer grossen Menge Verbindungen vertritt; da nun das Eisenoxyd seiner Stellung zwischen Eisenoxydul FeO, Magneteisenstein Fe_3O_4 und der dem Zweifachschwefeleisen entsprechenden, wenn auch beim Eisen unbekannten Oxydationsstufe (RO_2) seinen Eigenschaften zufolge keine andere Formel als die Fe_2O_3 (Fe_4O_6) haben kann, so schliesst man, müsse auch die Thonerde die Formel Al_2O_3 (Al_4O_6) haben. Somit gelangt man denn auch zur Feststellung der durch die Symbole Al_2 und Al bezeichneten Gewichtsmengen d. h. zum Atomgewicht des Aluminiums.

Es muss bemerkt werden, dass die Lehre vom Isomorphismus noch

nicht als eine vollendete angesehen werden kann, denn ihre Lehrsätze haben noch Ausnahmen, die Naturgesetze nicht haben können. Die gleiche Krystallform ist nicht in allen Fällen maassgebend für gleiche atomische Zusammensetzung, denn das überchlorsaure Kali $KClO_6$ und das überchlorsaure Ammoniak NH_4,ClO_6 krystallisiren in denselben rhombischen Gestalten wie das übermangansaure Kali K,Mn_2O_8, das eine ganz andere Atomanzahl in sein Molecul einschliesst. Ebenso haben künstlich dargestelltes Halbschwefelkupfer Cu_2S und Schwefelsilber AgS bei verschiedener atomistischer Zusammensetzung eine gleiche Krystallform, beide krystallisiren in Gestalten des regulären Systems. Das Mineral Kupferglanz aber, welches dasselbe Halbschwefelkupfer Cu_2S ist, krystallisirt in Gestalten des rhombischen Systems.

Beispiele von isomorphen Körpern, im engeren Sinne, d. h. also chemische Verbindungen von gleicher atomistischer Zusammensetzung, deren Krystalle derselben Grundform angehören, und nur geringe Abweichungen in den Axenverhältnissen und Winkeln ihrer Krystalle zeigen, sind folgende.

1. Reguläre Oktaeder sind:

Bleisalpeter	Pb,NO_6
Barytsalpeter	Ba,NO_6
Strontiansalpeter	Sr,NO_6
Kalialaun	$Al_2K,2S_2O_8 + 12H_2O_2$
Ammoniakalaun	$Al_2NH_4,2S_2O_8 + 12H_2O_2$
Andere Alaune	$R_2,R,2S_2O_8 + 12H_2O_2$

2. Aus dem Quadratoktaeder abzuleitende Gestalten haben

Selensaures Zinkoxyd	$Zn_2,Se_2O_8 + 6H_2O_2$
Selensaures Nickeloxydul	$Ni_2,Se_2O_8 + 6H_2O_2$
Schwefelsaures Nickeloxydul	$Ni_2,S_2O_8 + 6H_2O_2$

3. Aus einem Rhombenoktaeder als Grundform abzuleitende Gestalten haben

Selensaure Talkerde	$Mg_2,Se_2O_8,7H_2O_2$
Schwefelsaure Talkerde	$Mg_2,S_2O_8,7H_2O_2$
Chromsaure Talkerde	$Mg_2,Cr_2O_8,7H_2O_2$
Schwefelsaures Nickeloxydul	$Ni_2,S_2O_8,7H_2O_2$
Schwefelsaures Zinkoxyd	$Zn_2,S_2O_8,7H_2O_2$

4. Monoklinometrische Krystallformen haben

Die schwefelsauren Doppelsalze des Kali's mit den Oxyden der Metalle der Magnesiareihe von der Formel $\left.\begin{matrix}S_2O_4\\M,K\end{matrix}\right\}O_4 + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$

Solche isomorphe Salze können in einem einzigen Krystall zusammenkrystallisirt angetroffen werden. Gegenwärtig kennen wir eine grosse Anzahl von Mineralien, welche als blos zusammenkrystallisirte isomorphe Salze mehrerer Basen angesehen werden müssen, und es sind ebenso viele solcher gemischten Salze künstlich dargestellt worden. Man drückt eine solche veränderliche Zusammensetzung, welche die verschiedenen Varietäten eines einzigen Minerals innerhalb der durch den Isomorphis-

mus gesetzten Grenzen haben, dadurch aus, dass man die sich gegenseitig vertretenden Elemente in eine Klammer zusammenschreibt, und die Formeln

$$(Zn,Mg)O,SO_3 + 7HO$$

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\(Zn,Mg)_2\end{matrix}\right\}O_4 + 7\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

bedeuten, dass Zink und Talkerde unter einander in veränderlichen Verhältnissen, doch so, dass die Summe ihrer Gewichte einem Molecul Schwefelsäure äquivalent bleibt, in diesem Salze enthalten sein können.

Man dehnt den Begriff des Isomorphismus nicht selten noch weiter aus, und nennt auch wohl solche Körper isomorph, die, wenn sie auch an und für sich nicht gleiche Gestalt, doch analoge Reihen von gleichkrystallisirenden Verbindungen haben. In diesem Sinne spricht man häufig von isomorphen Elementen. Elemente können bei solcher Bedeutung mehrfach isomorph sein, d. h. in verschiedenen Reihen isomorpher Salze angetroffen werden, was durch folgende Beispiele weiter erläutert werden soll.

Iod, Chlor und Brom sind isomorphe Metalloide, insofern ihre Verbindungen mit Kalium und Ammonium regulär krystallisiren. Hier und da finden sich auch Fluor- und Cyanverbindungen, denen zufolge man diese Radicale auch als relativ isomorph mit Iod, Chlor und Brom ansehen kann.

Phosphor, Arsen und Antimon werden sehr gewöhnlich als isomorphe Metalloide bezeichnet, weil Arsen und Antimon im freien Zustande in Rhomboedern krystallisiren, und die Salze der Phosphorsäure und Arsensäure mit einer und derselben Base meist dieselbe Gestalt und überdies auch gleiche atomistische Zusammensetzung haben. Arsen und Antimon haben in den Reihen ihrer Oxyde und Sulphide meist gleichgestaltete Krystalle.

Schwefel, Selen, Mangan und Chrom nennt man aus dem Grunde häufig isomorphe Elemente, weil die Salze, welche die atomistisch gleich zusammengesetzten Säuren dieser Elemente mit einer und derselben Base bilden, meist isomorph sind.

Die Metalle: Magnesium, Calcium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Kupfer bezeichnet man fast überall als die isomorphen Metalle der Magnesiumreihe. Die schwefelsauren Oxyde dieser Metalle bilden mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak isomorphe Doppelsalze von der Formel

$$\left.\begin{matrix}S_2O_4\\K,M\end{matrix}\right\}O_4 + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2;\ \left.\begin{matrix}S_2O_4\\NH_4,M\end{matrix}\right\}O_4 + 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

und ebenso sind die ihnen zugehörigen kohlensauren Salze von der Formel

$$\left.\begin{matrix}C_2O_2\\M_2\end{matrix}\right\}O_2$$

unter einander isomorph.

Mangan, Eisen, Aluminium und Chrom sind in ihren Sesquioxydverbindungen, namentlich in den Alaunen und den dem Magnet-

eisensteine analogen Mineralien, die man gewöhnlich als Spinelle bezeichnet und am gewöhnlichsten unter der Formel M_2O_3,MO oder M_3O_4 darstellt, relativ isomorph.

Calcium, Strontium, Barium und Blei sind relativ isomorph in einer Reihe von kohlensauren Salzen (der Arragonitreihe), welche alle einander sehr ähnliche rhombische Gestalten haben. Ebenso krystallisiren die wasserfreien schwefelsauren Salze vom Strontium, Barium und Blei in rhombischen Gestalten, und die salpetersauren Salze derselben drei Metalle in Oktaedern. Andererseits sind wolframsaurer Kalk, Tungstein, und wolframsaures Blei isomorph, beide krystallisiren in auf einander beziehbaren quadratischen Formen.

Titan und Zinn sind isomorph in ihren Oxyden dem Rutile und Zinnsteine, wenn man diesen Oxyden die Formeln TiO_2 und SnO_2 giebt.

Die Platinerzmetalle: Platin, Palladium, Iridium, Osmium haben alle Chloride von der Formel MCl_2, welche mit Salmiak oder Chlorkalium regulär krystallisirende Doppelsalze von folgenden Formeln bilden.

$$\left.\begin{matrix} K,M_{,,} \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} \text{ oder } KCl,MCl_2$$

Kalium und Ammonium sind in den Chlorverbindungen und vielen anderen Salzen isomorph. Nur seltener tritt das Natrium in diese Reihe mit ein.

Natrium und Silber sind in ihren Chlorverbindungen, die regulär krystallisiren, isomorph, und ebenso in ihren schwefelsauren und selensauren Salzen. In anderen Salzreihen sind diese beiden Metalle häufig nicht isomorph.

Gold und Silber kommen in der Natur in allen möglichen Verhältnissen legirt mit einander als sogenanntes gediegen Gold und gediegen Silber vor, und da das eine wie das andere stets in Gestalten des regulären Systems angetroffen wird, so schliesst man, es müssen diese Elemente selbst isomorph sein.

Polymerer, isonomer und heteronomer Isomorphismus. Der Umstand, dass viele chemische Verbindungen dieselbe oder doch eine sehr ähnliche Krystallform haben können, ohne isomorph zu sein, d. h. auch gleiche atomistische Zusammensetzung zu haben, hat Veranlassung zu einer noch weiteren Ausdehnung des Begriffes Isomorphismus gegeben. So hat Scheerer vor etwa 15 Jahren durch die Annahme, dass in Mineralien 1 Aeq. Talkerde oder 1 Aeq. der Basen, welche zur Talkerde- oder Magnesiareihe gehören, durch 3 Aequivalente Wasser 3 HO, dass ferner 1 Aeq. Kupferoxyd durch 2 Aeq. Wasser und $2\,SiO_3$ durch $3\,Al_2O_3$ isomorph vertretbar seien, unter der Benennung des polymeren Isomorphismus eine Lehre zu begründen versucht, die den Isomorphismus unter den hiermit angenommenen Bedingungen der Vertretbarkeit gewisser Atomgruppen durch andere von einer anderen Anzahl Atomen bei ungleicher atomistischer Zusammensetzung des ganzen Minerals zulässt.

Endlich hat Dana (*Sillim. american Journ. 2. Bd. Vol. IX. p. 220*

und 407, Vol. X. p. 121) sich dahin ausgesprochen, man habe unter Isomorphismus nicht allein Gleichartigkeit der Form bei analoger atomistischer Zusammensetzung zu verstehen, sondern anzunehmen, auch ganz verschiedenartig zusammengesetzte Substanzen seien noch isomorph, sobald sie nur gleiche oder in einfacher Beziehung zu einander stehende Atomvolume haben. Hiermit wäre also eine engere Beziehung der Krystallform zum reducirten Atomvolume (s. dieses weiter unten unter Atomvolum) statt zum Atomvolume anzunehmen und der Begriff des Isomorphismus davon abhängig. Den Isomorphismus bei analoger atomistischer Zusammensetzung nennt Dana den isonomen und den unter den zuletzt angeführten Bedingungen anzunehmenden den heteronomen Isomorphismus.

Wie man aus Vorstehendem ersieht, ergeben sich aus der Lehre vom Isomorphismus, wenn auch keine absoluten Regeln zur Feststellung der Atomgewichte, doch immer sehr schätzenswerthe Analogien, die als Anleitungen, den rechten Weg aufzufinden, dienen können. Weitere Hülfsmittel bieten zu demselben Zwecke nun auch noch die Regelmässigkeiten, welche zwischen den specifischen Wärmen und den Atomgewichten aufgefunden worden sind, wovon der folgende Abschnitt handelt.

II. ABSCHNITT. BEZIEHUNGEN ZWISCHEN DER SPECIFISCHEN WÄRME UND DEM ATOMGEWICHTE.

Die Entdeckung des Zusammenhanges zwischen Atomgewicht und der specifischen Wärme, wurde 1819 von Dulong und Petit gemacht. Diese Forscher führten zuerst eine Reihe von Bestimmungen der Wärmemengen aus, welche ein gegebenes Gewicht einer Materie verliert, wenn ihre Temperatur um eine bekannte Anzahl Thermometergrade sinkt, und aufnimmt, wenn ihre Temperatur um dieselbe Anzahl Thermometergrade steigt. Sie erkannten, dass zwischen diesen Wärmemengen und einer Anzahl der von Berzelius ermittelten Atomgewichte der Elemente einfache Beziehungen statthatten. Als später die Atomgewichte genauer bestimmt wurden und für die Existenz jener angedeuteten Beziehungen dadurch durchgehends keine Bestätigung hervorzugehen schien, unternahm Regnault (*Annales de Chim. et de Phys. T. 73. p. 5 und 76. p. 129* und später) nochmals Untersuchungen der Art, auf deren Ergebnissen unsre heutige Kenntniss der Verhältnisse zwischen specifischer Wärme und Materie vorzugsweise beruht. Ausser diesen von Regnault ausgeführten umfassenden Arbeiten über die specifische Wärme, sind nach Dulong's und Petit's erster Arbeit auch noch von Haykraft, Apjohn und von Potter, Neumann, Avogadro, de la Rive und Marcet Arbeiten der Art vollendet.

Die von diesen Forschern ausgeführte Bestimmung der specifischen Wärmen haben den Erfolg gehabt, dass sie zu den wenigen Mitteln, die wir besitzen, um die Grösse des Atomgewichts eines Elementes festzustellen, eins mehr lieferten, insofern die genauen Bestimmungen der

specifischen Wärmen, namentlich die von Regnault ausgeführten, jene von Dulong und Petit zuerst erkannte Beziehung zwischen Atomgewichten und specifischen Wärmen ans Licht brachten. Wir verstehen unter specifischer Wärme die Quantität Wärme, welche 1 Grm. einer Materie aufnimmt, wenn seine Temperatur um 1 Thermometergrad steigt, oder verliert, wenn seine Temperatur um 1 Grad sinkt. Dabei dient das Quantum Wärme, das erforderlich ist, um die Temperatur von 1 Grm. Wasser um 1 Thermometergrad zu erhöhen, als Maass, dieses Quantum ist die Einheit, auf welche die specifischen Wärmen der übrigen einfachen wie zusammengesetzten Materien bezogen werden.

Berechnet man nun alle die gefundenen Zahlen, welche angeben, wie viel solcher Wärmeeinheiten ein gewisses Gewicht einer Materie aufnimmt, um z. B. eine um 1 Thermometergrad höhere Temperatur anzunehmen, so, dass sie sich alle auf gleiche Gewichte der verschiedenen Materien (z. B. der Elemente) beziehen, so findet man unter den erhaltenen Zahlen keine einfachen Beziehungen. Berechnet man sie dagegen so, dass sie sich alle auf die jenen zugehörigen Atomgewichte beziehen, so findet man, dass die meisten sich umgekehrt zu einander verhalten, wie die Atomgewichte, oder, was dasselbe ist, dass, wenn man das Atomgewicht eines Elementes mit seiner spec. Wärme multiplicirt, und ebenso der Reihe nach mit allen übrigen Atomgewichten verfährt, die erhaltenen Producte meistens ein und dieselbe Zahl sind, und wo dieses nicht der Fall ist und also eine andere Zahl gefunden wird, diese letztere doch in sehr einfacher Beziehung zu der vorigen steht. Es mögen hier zunächst zur besseren Uebersicht die genau bestimmten spec. Wärmen und Atomgewichte der Elemente zusammengestellt werden. Die in den folgenden Tabellen enthaltenen Zahlen sind meistens die von Regnault ermittelten.

1. Specifische Wärme und Atomgewicht von Gasen nach Regnault.

	Atomgewicht. A.	Spec. Wärme. W.	Product. A. W.
Sauerstoff O	8	0,2182	1,746
Wasserstoff H	1	3,4046	3,405
Stickstoff N	14	0,2440	3,416
Chlor Cl	35,5	0,1214	4,310
Luft auf Wasser bezogen		0,2669	
Stickoxydul NO	22	0,2238	4,9
Stickoxyd NO_2	30	0,2315	6,9
Kohlenoxyd C_2O_2	28	0,2479	6,9
Kohlensäure C_2O_4	44	0,2164	9,5
Schwefelkohlenstoff C_2S_4	76	0,1575	12,0
Schweflige Säure S_2O_4	64	0,1553	9,9
Chlorwasserstoff HCl	36,5	0,1845	6,7
Schwefelwasserstoff H_2S_2	34	0,2423	8,2

	Atomgewicht. A.	Spec. Wärme. W.	Product. A. W.
Ammoniak NH_3	17	0,5080	8,6
Sumpfgas C_2H_4	16	0,5929	9,5
Oelbildendes Gas C_4H_4	28	0,3694	10,3

2. Specifische Wärme und Atomgewicht von Dämpfen nach Regnault.

	Atomgewicht. A.	Spec. Wärme. W.	Product. A. W.
Wasser H_2O_2	18	0,4750	8,5
Alkohol $C_4H_6O_2$	46	0,4513	20,8
Aether $C_8H_{10}O_2$	74	0,4810	35,6
Chloräthyl C_4H_5Cl	64,5	0,2737	17,7
Bromäthyl C_4H_5Br	109	0,1816	19,8
Schwefeläthyl C_4H_5S	45	0,4005	18,0
Cyanäthyl C_4H_5,Cy	55	0,4255	23,4
Chloroform C_2H,Cl_3	119,5	0,1568	18,7
Chlorelayl $C_4H_4Cl_2$	99	0,2293	22,7
Essigsäureäthyl $C_8H_8O_4$	88	0,4008	35,2
Aceton $C_6H_6O_2$	58	0,4125	23,9
Benzol $C_{12}H_5$	77	0,3754	28,9
Terpentinöl $C_{20}H_{16}$	136	0,5061	68,8
Dreifachchlorphosphor PCl_3	137,6	0,1346	18,5
Chlorarsen $AsCl_3$	181	0,1122	20,3
Chlorsilicium $SiCl_3$	129	0,1329	17,1
Zinnchlorid $SnCl_2$	130	0,0939	12,2
Titanchlorid $TiCl_2$	94,8	0,1263	11,9

3. Specifische Wärme und Atomgewichte von den flüssigen Elementen nach Regnault.

	Atomgewicht. A.	Spec. Wärme. W.	Product. A. W.
Quecksilber	100	0,0333	3,33
Brom	80	0,0552	4,42

4. Specifische Wärme und Atomgewichte von einfachen festen Körpern.

1. Gruppe.	Atomgewicht. A.	Spec. Wärme. W.	Product. A. W.
Phosphor	31	0,1887	5,85
Brom bei — 20 bis — 70°	80	0,0843	6,74
Arsen	75	0,0814	6,10
Silber	108,1	0,0570	6,16
Iod	127,1	0,0541	6,88
Antimon	120,3	0,0508	6,11

1. Gruppe.	Atomgewicht. A.	Spec. Wärme. W.	Product. A. W.
Gold	197	0,0324	6,38
Wismuth	208	0,0308	6,41
Natrium	23,2	0,2934	6,71
Kalium	39,2	0,1693	6,60
2. Gruppe.			
Aluminium	13,7	0,2143	2,94
Schwefel	16	0,2026	3,24
Eisen	28	0,1138	3,19
Kobalt	29,5	0,1070	3,16
Nickel	29,6	0,1086	3,21
Kupfer	31,7	0,0952	3,02
Zink	32,6	0,0956	3,12
Selen	39,5	0,0762	3,01
Palladium	53,3	0,0593	3,16
Cadmium	56	0,0567	3,18
Zinn	58	0,0562	3,26
Tellur	64,2	0,0474	3,04
Quecksilber bei — 40 bis — 70⁰	100,0	0,0320	3,20
Platin	98,7	0,0324	3,20
Osmium	99,4	0,0306	2,98
Iridium	99,7	0,0363	3,55
Rhodium	52,1	0,0541	2,81
Blei	103,7	0,0314	3,26

5. Specifische Wärme und Atomgewichte von zusammengesetzten festen Körpern.

	Atomgewicht. A.	Spec. Wärme. W.	Product. A. W.
Eis HO	9	0,474	3,97
Talkerde MgO	20	0,2439	4,88
Manganoxydul MnO	35,6	0,1570	5,59
Kupferoxyd CuO	39,7	0,1420	5,64
Zinkoxyd ZnO	40,6	0,1248	5,07
Quecksilberoxyd HgO	108	0,0518	5,59
Bleioxyd PbO	111,7	0,0512	5,72
Eis bei der Formel H_2O_2	18	0,474	7,94
Titansäure TiO_2	41	0,1716	7,04
Zinnoxyd SnO_2	74	0,0932	6,90
ferner:			
Molybdänsäure MoO_3	70	0,1324	9,27
Wolframsäure WoO_3	116	0,0798	9,26
und			
Arsenige Säure AsO_3	99	0,1278	12,65
Antimonoxyd SbO_3	144,3	0,0901	13,00

	Atomgewicht. A.	Spec. Wärme. W.	Product. A. W.
Wismuthoxyd BiO_3	232	0,0605	14,00
Chromoxyd Cr_2O_3	77,4	0,1796	13,90
Eisenoxyd Fe_2O_3	80	0,1700	13,60

Diese Beispiele mögen genügen, um daran die besprochenen Regelmässigkeiten nachzuweisen.

Ueberblickt man zuerst die Elemente, so ersieht man aus Tabelle 1 und 3: dass das Product A. W. für Sauerstoff gerade ein halb mal so viel beträgt, als das für den Wasserstoff berechnete folgende. Dann folgen Stickstoff, Chlor, Brom mit einander sehr nahe liegenden Werthen, die indessen nach unten hin zunehmen, ebenso wie die Atomgewichte der letzteren von diesen Elementen in derselben Richtung grösser sind.

Unter den festen Elementen, die in der Tabelle Nr. 4 verzeichnet sind, unterscheidet man zwei Gruppen. Bei der ersten beträgt das Product A. W. 5 bis 6,8 bei der zweiten Gruppe 3 bis 3,2, also annäherungsweise halb so viel, als bei der ersten Gruppe.

Es folgt hieraus, dass man die Atomgewichte der einfachen Grundstoffe leicht so feststellen könnte, dass auf sie das Gesetz: die Atomgewichte verhalten sich alle umgekehrt, wie die specifischen Wärmen, allgemeine Giltigkeit hätte, denn man braucht, um dieses zu erweisen nur

das Atomgewicht O = 16
das des Natriums N = 11,6
das des Kaliums K = 19,6

zu setzen, und ferner alle die in der 4. Tabelle, Gruppe 1, aufgezählten Atomgewichte zu halbiren, um diese Gleichförmigkeit herzustellen.

Uebrigens findet man bei der Durchsicht vorstehender Zahlen auch leicht heraus, dass das Product A. W. jene besprochene Beziehung nicht in allen Fällen ganz scharf, sondern im Allgemeinen nur annäherungsweise ausdrückt.

Der Grund hiervon kann der sein, dass die oben für die spec. Wärmen angegebenen, durch den Versuch bestimmten Zahlen, streng genommen, unter einander noch nicht vergleichbar sind, sondern vor der Vergleichung eigentlich noch gewisse Correctionen erleiden sollten, denn die spec. Wärmen sind bei verschiedenen Temperaturgraden nicht gleich. Dasselbe Element, wenn man seine spec. Wärme bestimmt zwischen — 10° und 0°, zwischen 0° und + 10°, zwischen + 100° und + 110° u. s. w., giebt eine verschiedene Zahl für diese. Im Allgemeinen haben die Körper in höherer Temperatur eine grössere spec. Wärme, in der Nähe des Schmelzpunktes ist die spec. Wärme grösser als weit unter dem Schmelzpunkte. Die spec. Wärmen sind nun bei den Elementen meist zwischen den Temperaturen 0° und 100° bestimmt worden. Dazu kommt noch, dass dieselbe Materie, je nach ihrem Aggregatzustande eine verschiedene spec. Wärme hat. Das amorphe Selen, das bei 90° noch amorph ist, wird bei 96 bis 97° unter Wärmeentwicklung krystallinisch, es muss folglich das amorphe mehr Wärme

enthalten als das krystallinische Selen. Der gelbe Phosphor hat bei mittleren Temperaturen die spec. Wärme 0,1887, der rothe Phosphor dagegen 0,170. Gehämmertes Kupfer hat die spec. Wärme 0,0933, frisch ausgeglühtes 0,0952.

Während nun das Atomgewicht eines Elements, wenn dieses einmal richtig bestimmt worden ist, eine unter allen Umständen constante Grösse ist, so sehen wir, ist es die spec. Wärme nicht. Allein es machen die so eben besprochenen Erfahrungen es auch sehr wahrscheinlich, dass die obigen Regelmässigkeiten in den Producten A. W ganz scharf sich herausstellen würden, wenn man bei den Bestimmungen der spec. Wärmen die Elemente alle in gleichen Aggregatzuständen, und bei gewissen correspondirenden Temperaturen bestimmen könnte.

Obschon nun auch bei der Vergleichung der spec. Wärmen mit den Atomgewichten die Zahlen, welche oben besprochenem Gesetze zufolge bezüglich des Productes A. W. hervortreten, nicht in aller Schärfe mit den gefundenen übereinstimmen, ist die Annäherung bei den gasförmigen wie festen Elementen und auch bei dem flüssigen Quecksilber doch so gross, dass die Existenz jenes Gesetzes nicht in Zweifel gezogen werden kann. Bei der Vergleichung von einfachen Grundstoffen aber mit zusammengesetzten stösst man zunächst nicht auf einfache Beziehungen, s. Tab. 1. Es hat nun vor einigen Jahren Garnier (*Compt. rend. T. XXXV. p. 278. 1852*) darauf hingewiesen, dass sich auch zwischen den spec. Wärmen der einfachen Körper und denen der zusammengesetzten solche einfache Beziehungen nachweisen lassen, sobald man nur statt des wirklichen Atomgewichts der zusammengesetzten Körper deren mittleres Atomgewicht zur Berechnung anwendet.

Unter mittlerem Atomgewicht versteht Garnier die Zahl, die man erhält, wenn das Atomgewicht des zusammengesetzten Körpers durch die Anzahl der darin enthaltenen Atome dividirt wird.

Geht man hierbei von der einfachsten Formel aus, die man dem Wasser geben kann und schreibt die Formel desselben in der ursprünglichen Berzelius'schen und Gerhardt'schen Manier

$$1 \text{ Molecul Wasser} = \left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}O \;(h = 0{,}5) \text{ so dass also } \left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}O = 9 \text{ ist}$$

so besteht das Molecul des Wassers aus drei Atomen und es ist folglich das mittlere Atomgewicht des Wassers oder der Quotient

$$\frac{\text{Atomgewicht des Wassers}}{\text{dividirt durch Atomzahl}} = \frac{9}{3} = 3.$$

Da nun die spec. Wärme des Wassers = 1 angenommen ist, so erhält man jetzt auch beim Wasser für das Product A. W. die Zahl 3, welche die in der 4. Tabelle zusammengestellten Elemente grösseren Theils auch geben, und wovon eine andere Gruppe das Doppelte giebt.

Bei dieser Annahme von einem mittleren Atomgewichte stellt sich auch noch zwischen anderen zusammengesetzten Körpern diese Art von Beziehung einfach heraus, nur muss man die mittleren Atomgewichte so nehmen, wie sie im Folgenden eben berechnet sind.

Man findet nämlich, dass sich auch die mittleren Atomgewichte der Oxyde, Sulphüre, Chlorüre, Bromüre etc. auf das mittlere Atomgewicht des Wassers so beziehen lassen, dass jene einfache Beziehung zwischen mittleren Atomgewichten und spec. Wärmen statthat. Im Folgenden ist diese Beziehung so dargestellt, dass aus dem mittlern Atomgewicht der Verbindung die spec. Wärme derselben berechnet wird.

Spalte A enthält die Formel; Spalte B zeigt an, aus wie vielen Atomen die Formel bestehend gedacht werden soll; Spalte C enthält das Atomgewicht und Spalte D das mittlere Atomgewicht d. i. den Quotienten, den man erhält, wenn das Atomgewicht der Formel durch die in der Spalte B stehende Zahl dividirt wird. Spalte E enthält die Quotienten, die man erhält, wenn das mittlere Atomgewicht des Wassers = 3 durch die in der Spalte D stehende Zahl dividirt wird.

A.	B.	C.	D.	E. Berechnete spec. Wärme.	Spec. Wärme bestimmt v. Regnault.
PbO	2	111	55,5	0,053	0,051
HgO	2	108	50,4	0,055	0,051
CuO	2	40	20,0	0,150	0,142
Fe_2O_3	5	80	16	0,187	0,167
SnO_2	3	75	25	0,120	0,093
MoO_3	4	70	17,5	0,170	0,132

Nach diesen Beispielen hat Garnier noch folgende spec. Wärmen berechnet; es sind dabei die Formeln, die er zu Grund legt, mit angegeben:

	Spec. Wärme, berechnet	Spec. Wärme, bestimmt v. Regnault		Spec. Wärme, berechnet	Spec. Wärme, bestimmt v. Regnault
FeS	0,136	0,135	$MgCl_2$	0,187	0,194
NiS	0,131	0,128	$PbCl_2$	0,065	0,066
CoS	0,131	0,125	$HgCl_2$	0,066	0,068
ZnS	0,123	0,123	$ZnCl_2$	0,132	0,136
PbS	0,050	0,050	$SnCl_2$	0,096	0,101
HgS	0,051	0,051	$MnCl_2$	0,142	0,142
SnS	0,080	0,083	K_2Br_2	0,102	0,113
Sb_2S_3	0,084	0,084	Na_2Br_2	0,118	0,138
Bi_2S_3	0,057	0,060	Ag_2Br_2	0,064	0,073
Cu_2S	0,113	0,121	$PbBr_2$	0,049	0,053
Ag_2S	0,072	0,074	K_2I_2	0,072	0,081
Na_2Cl_2	0,205	0,214	Na_2I_2	0,080	0,086
Ka_2Cl_2	0,161	0,172	Hg_2I_2	0,036	0,039
Hg_2Cl_2	0,051	0,052	Ag_2I_2	0,051	0,061
Cu_2Cl_2	0,122	0,138	Cu_2I_2	0,063	0,068
Ag_2Cl_2	0,084	0,091	PbI_2	0,039	0,042
$BaCl_2$	0,086	0,089	HgI_2	0,039	0,041
$SrCl_2$	0,114	0,119	$CaFl_2$	0,230	0,215
$CaCl_2$	0,161	0,164			

Für die Salze der Sauerstoffsäuren ist die auf die angegebene Weise berechnete specifische Wärme stets um ein Beträchtliches grösser, als Regnault sie gefunden hat, wie folgende Tabelle zeigt:

		Spec. Wärme, berechnet	Spec. Wärme, bestimmt v. Regnault
$N_2O_5 + R_2O$	von K_2O	0,298	0,238
	von Na_2O	0,354	0,278
	von Ag_2O	0,177	0,143
$Cl_2O_5 + R_2O$	von K_2O	0,245	0,209
$P_2O_5 + 2R_2O$	von K_2O	0,235	0,191
	von $2Na_2O$	0,290	0,228
$P_2O_5 + 2RO$	von $2PbO$	0,112	0,082
$As_2O_5 + 3PbO$	von $3PbO$	0,087	0,072
$SO_3 + R_2O$	von K_2O	0,240	0,190
	von Na_2O	0,295	0,231
$SO_3 + RO$	von BaO	0,154	0,112
	von SrO	0,196	0,142
$CrO_3 + R_2O$	von K_2O	0,211	0,185
$B_2O_6 + R_2O$	von K_2O	0,282	0,219
$CO_2 + R_2O$	von K_2O	0,260	0,216
$CO_2 + RO$	von CaO	0,297	0,208
	von BaO	0,152	0,110

Es sei schliesslich noch bemerkt, dass man diejenigen Gewichtsmengen von zwei oder mehreren Materien, welche, indem sie sich um dieselbe Anzahl Thermometergrade erwärmen oder abkühlen, dieselbe Menge Wärme binden oder frei werden lassen, auch wohl thermische Aequivalente nennt. Bei Anwendung dieses Ausdrucks kann man dann das bezüglich der spec. Wärmen und Materien herrschende Gesetz auch folgendermaassen aussprechen: Chemisch äquivalente Gewichtsmengen sind häufig auch thermisch äquivalente, und wo dieses nicht der Fall ist, stehen die thermischen Aequivalente zu den chemischen in einfachen Verhältnissen.

Endlich kann man das in Rede stehende Gesetz auch noch so ausdrücken: die verschiedenen Atome bedürfen zu ihrer Erwärmung meist eine gleiche Menge Wärme, denn das Product A. W. heisst in allen den Fällen, wo es z. B., wie in Tabelle 4, Gruppe 2, die Zahl 3 ausmacht, nichts anderes als alle diese verschiedenen Atome binden dieselbe Wärme, als sei gewissermaassen ein gleiches Quantum Wärme = Q über die in den verschiedenen Atomen vorhandenen materiellen Punkte verbreitet. Wo ein Atom, wie das des Eisens, in 28 materiellen Punkten besteht, hat jeder einzelne materielle Punkt $^1/_{28}$ Q an Wärme, wo es dagegen, wie beim Zinn in 58 materiellen Punkten besteht, hat jeder materielle Punkt auch nur $^1/_{58}$ Q an Wärme, wenn man sich die Wärme als eine Materie denkt. Nimmt man dagegen an, die Erscheinungen der Wärme beruhen auf Bewegungen der Atome, so könnte man das Product A. W. als eine Grösse der Bewegung (Quantitas motus, das Product Masse $\times$ Ge-

schwindigkeit) auffassen und sich denken, in zwei verschiedenen gleich warmen Materien schwingen die Atome von verschiedenen Massen mit verschiedenen Geschwindigkeiten und mit gleichen Grössen der Bewegung.

Die Beziehungen zwischen spec. Wärme und dem Atomgewichte stellen sich bei den Gasen, wie Bödeker (*Die gesetzm. Beziehungen zwischen Zusammensetzung, Dichtigkeit und der spec. Wärme der Gase. Göttingen 1857*) gezeigt hat, in ihrer einfachsten Gestalt heraus, wenn man nicht die des zusammengesetzten Wassers, sondern die des einfachen Wasserstoffs als Einheit wählt, und (s. d. folgenden Abschnitt) auf diese Einheit auch die Dampfdichten der gasförmigen Körper bezieht. Nimmt man als Einheit für die Tabelle der spec. Gewichte der Gase das Gewicht von 1 Maass Wasserstoff, und nennt man S allgemein das Gewicht eines gleichen Raumes jedes beliebigen Gases oder Dampfes, so repräsentirt S das auf Wasserstoff bezogene spec. Gewicht der Gase und Dämpfe. Es bezeichne nun nach Bödeker's Vorschlag:

ϑ die spec. Wärme der Gase bei gleichem Gewicht und constantem Druck, die spec. Wärme von 1 Gew.-Th. Wasserstoff = 1 gesetzt;

ϑ' die sogenannte relative Wärme der Gase, d. h. die auf gleiches Volum bei constantem Druck bezogene spec. Wärme, die relative Wärme von 1 Vol. Wasserstoffgas = 1 gesetzt;

s die Summe der in einer Verbindung enthaltenen Aequivalente, bei welcher aber jedes Aeq. Stickstoff (N = 14), Phosphor (P = 31), Arsenik (As = 75) (und wahrscheinlich Antimon) doppelt; jedes Aeq. Chlor (Cl = 35,5), Brom (Br = 80), Iod (I = 127,1) (und wahrscheinlich Fluor) dreifach; (Cyan, in Verbindungen als C_2N, dagegen nicht als Halogen dreifach, sondern nach seinen Elementen für vier) und jedes Aequivalent H = 1, O = 8, C = 6, S = 16, Si = 14,2, Ti = 25, Sn = 58 einfach zählt, wie es die folgende Tabelle näher erläutert:

I. s = 4:	1) Wasser	H_2O_2
	2) Schwefelwasserstoff	H_2S_2
	3) Stickoxyd	NO_2
	4) Kohlenoxyd	C_2O_2
	5) Chlorwasserstoff	HCl
II. s = 5:	6) Ammoniak	NH_3
III. s = 6:	7) Schweflige Säure	S_2O_4
	8) Kohlensäure	C_2O_4
	9) Kohlensulphid	C_2S_4
	10) Methylen	C_2H_4
	11) Stickoxydul	N_2O_2
IV. s = 8:	12) Aethylen	C_4H_4
V. s = 11:	13) Phosphorchlorür	PCl_3
	14) Arsenchlorür	$AsCl_3$
VI. s = 12:	15) Alkohol	$C_4H_6O_2$
	16) Chloroform	C_2HCl_3
	17) Aethylchlorür	C_4H_5Cl
	18) Aethylbromür	C_4H_5Br

VII. s = 13:	19) Aethylcyanür	$C_4H_5C_2N$
VIII. s = 14:	20) Kieselchlorid	Si_2Cl_4
	21) Titanchlorid	Ti_2Cl_4
	22) Zinnchlorid	Sn_2Cl_4
	23) Elaylchlorür	$C_4H_4Cl_2$
	24) Aceton	$C_6H_6O_2$
IX. s = 18:	25) Benzin	$C_{12}H_6$
X. s = 20:	26) Aether	$C_8H_{10}O_2$
	27) Schwefeläthyl	$C_8H_{10}S_2$
	28) Essigäther	$C_4H_5O.\ C_4H_3O_3$
XI. s = 36:	29) Terpentinöl	$C_{20}H_{16}$

unter diesen Voraussetzungen ist nun allgemein:

$$\vartheta = \frac{s}{4S};$$

d. h. die Summe der Aequivalente einer Verbindung (= s), dividirt durch das 4-fache ihres auf H bezogenen spec. Gewichts (= S) ergiebt ihre spec. Wärme. Da nun allgemein $\vartheta' = \vartheta . S$ ist, so hat man ferner:

$$\vartheta' = \frac{s}{4};$$

die Summe der Aequivalente, s, dividirt durch 4, ergiebt direct die relative Wärme der Gase.

Die relative Wärme eines Gases erscheint also als allein abhängig von der Summe der Aequivalente, aus denen es zusammengesetzt ist, während die spec. Wärme ϑ von der Summe der Aequivalente und der Dampfdichte des Gases abhängt.

Einige Beispiele mögen dieses näher erläutern.

	Berechnet:	Gefunden:	Berechnet:	Gefunden:
I. s = 4.	$\vartheta = {}^4/_4$S		$\vartheta' = {}^4/_4$	
HCl	0,05479	0,05419	1,00	0,9771
C_2O_2	0,07143	0,06565	1,00	1,0182
NO_2	0,06667	0,06800	1,00	1,0212
H_2O_2	0,11111	0,13952	1,00	1,2521
H_2S_2	0,05882	0,07117	1,00	1,2250
II. s = 5.	$\vartheta = {}^5/_4$S		$\vartheta' = {}^5/_4$	
NH_3	0,14705	0,14921	1,25	1,2250
III. s = 6.	$\vartheta = {}^6/_4$S		$\vartheta' = {}^6/_4$	
N_2O_2	0,06817	0,06573	1,50	1,4486
IV. s = 8.	$\vartheta = {}^8/_4$S		$\vartheta' = {}^8/_4$	
C_4H_4	0,14286	0,10850	2,00	1,5161
V. s = 11.	$\vartheta = {}^{11}/_4$S		$\vartheta' = {}^{11}/_4$	
PCl_3	0,04004	0,03954	2,75	2,7106
$AsCl_3$	0,03025	0,03296	2,75	2,9768
VI. s = 12.	$\vartheta = {}^{12}/_4$S		$\vartheta' = {}^{12}/_4$	
$C_4H_6O_2$	0,13014	0,13255	3,00	3,0437
VII. s = 13.	$\vartheta = {}^{13}/_4$S		$\vartheta' = {}^{13}/_4$	
$C_4H_5.\ C_2N$	0,11817	0,12493	3,25	3,5201

	Berechnet:	Gefunden:	Berechnet:	Gefunden:
VIII. s = 14.	$\vartheta = {}^{14}/_4 S$		$\vartheta' = {}^{14}/_4$	
$C_4H_4Cl_2$	0,14286	0,06735	3,50	3,3580
IX. s = 18.	$\vartheta = {}^{18}/_4 S$		$\vartheta' = {}^{18}/_4$	
$C_{12}H_6$	0,11538	0,11014	4,25	4,2930
X. s = 20.	$\vartheta = {}^{20}/_4 S$		$\vartheta' = {}^{20}/_4$	
$C_4H_5O . C_4H_3O_3$	0,11365	0,11772	5,00	5,1717
XI. s = 36.	$\vartheta = {}^{36}/_4 S$		$\vartheta' = {}^{36}/_4$	
$C_{20}H_{16}$	0,13239	0,14866	9,00	10,0910

III. ABSCHNITT. BEZIEHUNGEN ZWISCHEN DEM SIEDEPUNKTE UND DER ZUSAMMENSETZUNG.

Es finden in den Siedepunkten der unzersetzt destillirbaren Flüssigkeiten Regelmässigkeiten statt, mit denen es sich im Grunde ebenso verhält, wie mit den in den beiden vorigen Abschnitten abgehandelten Regelmässigkeiten. Wir können nämlich für gewisse Reihen bestimmte Gesetze nachweisen, welche aber eben nur für diese Reihen gelten, und somit immer nur mit Vorbehalt angewandt werden dürfen. Was wir bis jetzt über die Abhängigkeit des Siedepunktes von der Zusammensetzung wissen, beruht im Grunde auf den von H. Kopp ausgeführten Arbeiten, die an Genauigkeit in der Ausführung und an Umfang alle übrigen Arbeiten der Art überragen.

Untersuchungen zur Aufsuchung von den Gesetzen, welche zwischen Siedepunkten, Zusammensetzung und Eigenschaften der verschiedenen Körper herrschen, wurden besonders seit 1844 angestellt. So von Schröder: *Ueber spec. Gew. und Siedepunkt der organischen Verbindungen. Mannheim 1844, und Poggend. Annal. Bd. 62. S. 184 und 337. Bd. 64. S. 96 und 367. Bd. 67. S. 45. Bd. 79. S. 34* und später von Kopp, *Poggend. Annal. Bd. 63. S. 311. Bd. 65. S. 89. Bd. 72. S. 1 und 223. Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. 41. S. 79 und 169. Bd. 50. S. 71. Bd. 55. S. 166. Bd. 67. S. 356. Jahresbericht. 1850. S. 58. Jahresbericht 1855. S. 33 und 47 und Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. 94. S. 257 und Bd. 96. S. 2 u. 330. Jahresbericht 1856. S. 50 u. Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. 98. S. 367.* Auch von Pierre sind grössere Reihen von Untersuchungen innerhalb dieses Zeitraums ausgeführt worden, bezüglich deren man die in den vorstehenden Citaten angezeigten Abhandlungen Kopp's nachsehen muss, welche dieselben mehrfach berühren. Die Resultate, welche aus diesen Untersuchungen hervorgingen, sind im Wesentlichen folgende.

1) Für die Alkohole der Methylreihe stellt sich die Regelmässigkeit heraus, dass die Siedepunkte für jede Zunahme um C_2H_2 um 19° steigen. Das Anfangsglied dieser Reihe, der Methylalkohol, siedet bei 59°. Der Siedepunkt der übrigen Glieder dieser Reihe liegt, wenn die Formel des Alkohols um x . C_2H_2 zunimmt, um x . 19° höher (Kopp). Beispiele:

		Siedepunkt
Holzgeist	$C_2H_4O_2$	bei 59°
Weingeist	$C_4H_6O_2$	„ 78°
Propylalkohol	$C_6H_8O_2$	„ 97°
Butylalkohol	$C_8H_{10}O_2$	„ 116°
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	„ 135°

2) Für die Säuren der Formylreihe steigt mit jeder Zunahme der Formel um C_2H_2 der Siedepunkt gleichfalls um 19° (Kopp). Beispiele:

		Siedepunkt
Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	bei 99°
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	„ 118°
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	„ 137°
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	„ 156°
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	„ 175°

3) Für die zusammengesetzten Aether der Alkohole und Säuren der beiden vorigen Reihen gilt dieselbe Regel (Kopp).

		Siedepunkt
Ameisensäuremethyl	$C_4H_4O_4$	bei 36°
Essigsäuremethyl	$C_6H_6O_4$	„ 55°
Propionsäuremethyl	$C_8H_8O_4$	„ 74°
Buttersäuremethyl	$C_{10}H_{10}O_4$	„ 93°

4) Metamere Verbindungen von ähnlicher chemischer Constitution sieden bei derselben Temperatur. Beispiele:

		Siedepunkt
Ameisensäureäthyl Essigsäuremethyl	$C_6H_6O_4$	bei 55°
Ameisensäurepropyl Essigsäureäthyl Propionsäuremethyl	$C_8H_8O_4$	„ 74°
Ameisensäurebutyl Essigsäurepropyl Propiansäureäthyl Buttersäuremethyl	$C_{10}H_{10}O_4$	„ 93°

5) Isomere Verbindungen von ungleichem chemischen Charakter können dagegen verschiedene Siedepunkte haben; so

		Siedepunkt				Siedepunkt
Benzoesäure	$C_{14}H_6O_4$	253°	und	Salicylwasserstoff	$C_{14}H_6O_4$	190°
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	175°	und	Buttersäuremethyl	$C_{10}H_{10}O_4$	93°

6) Für die zweiatomigen Alkohole hat diese Regelmässigkeit einer constanten Steigerung des Siedepunkts mit dem Zuwachs der Formel um C_2H_2 nicht statt (Wurtz). Es siedet

		Siedehunkt
der Glycol	$C_4H_6O_4$	bei 195°
der Propylglycol	$C_6H_8O_4$	„ 192°
der Butylglycol	$C_8H_{10}O_4$	„ —
der Amylglycol	$C_{10}H_{12}O_4$	„ 177°

hier sinkt also der Siedepunkt, wenn die Formel um C_2H_2 wächst.

7) Für die Reihe der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ haben wir folgende Angaben für die Siedepunkte

			Siedepunkt
Amylen	$C_{10}H_{10}$	Frankland	bei 35⁰
Hexylen	$C_{12}H_{12}$	Fremy	„ 55⁰
Hexylen	$C_{12}H_{12}$	Williams	„ 71⁰
Heptylen	$C_{14}H_{14}$	Williams	„ 99⁰
Octylen	$C_{16}H_{16}$	Bouis	„ 125⁰
Octylen	$C_{16}H_{16}$	Cahours	„ 108⁰
Nonylen	$C_{18}H_{18}$	Fremy	„ 110⁰

8) Für die Bromverbindungen der vorigen Kohlenwasserstoffe gilt die Regelmässigkeit, dass mit jeder Steigerung der Formel um C_2H_2 der Siedepunkt um 15⁰ steigt

		Siedepunkt
Bromäthylen	$C_4H_4Br_2$	bei 130⁰
Brompropylen	$C_6H_6Br_2$	„ 145⁰
Brombutylen	$C_8H_8Br_2$	„ 160⁰

9) Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe sieden für jede Steigerung der Formel um C_2H_2 um 24⁰ höher. So

		Siedepunkt	Nach Beobachtungen von Church	Differenz
Benzol	$C_{12}H_6$	bei 80⁰	80,8⁰	
Toluol	$C_{14}H_8$	„ 104⁰	103,7⁰	22,9
Xylol	$C_{16}H_{10}$	„ 128⁰	126,2⁰	22,5
Cumol	$C_{18}H_{12}$	„ 152⁰	148,4⁰	22,2
Cymol	$C_{20}H_{14}$	„ 176⁰	170,7⁰	22,3

10) Verbindungen, die C_4 mehr und H_4 weniger enthalten als andere, haben häufig einen um 78⁰ höheren Siedepunkt (Kopp).

		Siedepunkt				Siedepunkt
Benzoesäure	$C_{14}H_6O_4$	bei 253⁰	und	Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	bei 175⁰
Benzoesäure-äthyl	$C_{18}H_{10}O_4$	„ 209⁰	„	Valeriansäure-äthyl	$C_{14}H_{14}O_4$	„ 131⁰

11) Alkohole, die H_2 mehr und O_2 weniger enthalten als die aus ihnen entspringenden Säuren, sieden um 40⁰ niedriger als diese Säuren (Kopp). Beispiele:

		Siedepunkt				Siedepunkt
Weingeist	$C_4H_6O_2$	bei 78⁰	und	Essigsäure	$C_4H_4O_4$	bei 118⁰
Amylalkohol	$C_{10}H_{10}O_2$	„ 135⁰	„	Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	„ 175⁰
Styron	$C_{18}H_{10}O_2$	„ 261⁰	„	Zimmtsäure	$C_{10}H_8O_4$	„ 301⁰

12) Eine Säure, die bei gleichem Gehalte an Wasserstoff- und Sauerstoffatomen C_x mehr enthält als eine andere, siedet häufig um x . 14,5 höher als erstere. Dasselbe zeigt sich bei Alkoholen und ätherartigen Verbindungen. So:

Die Säuren		Siedepunkt				Siedepunkt
Benzoesäure	$C_{14}H_6O_4$	bei 253⁰	und	Propionsäure	$C_6H_6O_4$	bei 137⁰
Angelicasäure	$C_{10}H_8O_4$	„ 185⁰	„	Buttersäure	$C_8H_8O_4$	„ 156⁰

Die Alkohole und Aetker.		Siedepunkt			Siedepunkt
Styron	$C_{18}H_{10}O_2$	„ 261° „	Butylalkohol	$C_8H_{10}O_2$	„ 116°
Benzoesäure-äthyl	$C_{18}H_{10}O_4$	„ 209° „	Buttersäure-methyl	$C_{10}H_{10}O_4$	„ 93°

mit der Zunahme der Kohlenstoffatome in einer Verbindung steigt also der Siedepunkt.

13) Eine Säure, die bei gleichem Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt H_x mehr enthält als eine andere Säure, siedet um x . 5° niedriger als diese letztere (Kopp). So:

		Siedepunkt			Siedepunkt
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	bei 175° und	Angelicasäure	$C_{10}H_8O_4$	bei 185°

mit der Zunahme des Wasserstoffs in einer Verbindung sinkt der Siedepunkt.

14) In Kohlenwasserstoffen steigt mit der Zunahme der Formel um x.C_2 der Siedepunkt um x.35 bis x.35,5 und sinkt mit der Zunahme um x.H_2 der Siedepunkt um x.15° (Gerhardt). Beispiele

		Siedepunkt			Siedepunkt
Terpentinöl	$C_{20}H_{16}$	bei 160° und	Cymen	$C_{20}H_{14}$	bei 175°
Terpentinöl	$C_{20}H_{16}$	„ 160° „	Cumen	$C_{18}H_{12}$	„ 154°
Terpentinöl	$C_{20}H_{16}$	„ 160° „	Naphthalin	$C_{20}H_8$	„ 221°

15) Eine Verbindung, deren Formel um C_2O_4 höher ist, als die einer andern, siedet um 91° höher als letztere (Schröder).

		Siedepunkt			Siedepunkt
Aether	$C_8H_{10}O_2$	bei 35° und	Kohlensäure-äther	$C_{10}H_{10}O_6$	bei 126°
Essigsäure-amyl	$C_{14}H_{14}O_4$	„ 125° „	Bernsteinsäure-äthyl	$C_{16}H_{14}O_8$	„ 214°

Es sind schon unter dem Vorstehenden einige Regeln angegeben worden, welche den Einfluss eines einzigen in einer Verbindung enthaltenen Elements, so den Einfluss der Zunahme einer gewissen Formel um eine Anzahl Kohlenstoffatome oder Wasserstoffatome auf den Siedepunkt der durch die auf solche Weise erzeugten neuen Formel ausgedrückten Verbindung ausübt. Schröder hat den Einfluss, den die einzelnen Elemente in Kohlenwasserstoffen, Säuren, Aetherarten auf den Siedepunkt ausüben, durch Formeln numerisch festzustellen versucht. Diese Formeln und deren Entwicklung finden sich in *Poggend. Annal. Bd. LXXIX. S. 34. Centralb. 1850. S. 337 und 360.* Sie sind hier in Folge der von Kopp später gegen die Richtigkeit derselben gemachten Einwürfe übergangen.

IV. ABSCHNITT. BEZIEHUNGEN ZWISCHEN ATOMGEWICHT UND SPECIFISCHEM GEWICHT.

Es handelt sich in diesem Abschnitte um die Frage, ob zwischen Atomgewicht und spec. Gewicht der einfachen und zusammengesetzten Materie Beziehungen statthaben, denen zufolge das eine von dem andern

abhängig erscheint. Solche Beziehungen sind vorhanden und bis zu einem gewissen Grade ermittelt.

Bezeichnen A A, $A_{,,}$ $A_{,,,}$ etc. eine von links nach rechts steigende Reihe von Atomgewichten verschiedener Materien und S S, $S_{,,}$ $S_{,,,}$ etc. die denselben Materien zugehörigen spec. Gewichte und vergleichen wir diese beiden Reihen mit einander, so finden wir, dass bei einigen Gruppen die Differenzen, um welche die Werthe von A A, $A_{,,}$ $A_{,,,}$ etc. zunehmen, auch den Fortgang der Reihe S S, $S_{,,}$ $S_{,,,}$ etc. unmittelbar bestimmen und bei anderen Gruppen, wo dieses einfache Gesetz nicht herrscht, dass die Differenzen unter einer Reihe von Atomgewichten in einfachen Verhältnissen zu denen der spec. Gewichte stehen. Nimmt man, was am zweckmässigsten ist, als Einheit für die spec. Gewichte aller Gase die Dichte des leichtesten unter ihnen, also die des Wasserstoffs, an und setzt das Gewicht einer beliebigen Raumeinheit desselben, etwa das von 1 Cub. Centimeter = 1, nimmt man ferner auch für alle Atomgewichte das Gewicht desselben Volums Wasserstoff als Einheit an, wodurch man für die Messungen der Materie sowohl nach Volumen, wie nach Gewichten dieselbe Einheit gewinnt, so hat man z. B.

	H	N	Cl
A. Atomgewichte	1	14	35,5
S. Spec. Gewichte	1	14	35,5

Es nehmen die Werthe der spec. Gewichte für H, N, Cl also um dieselben Differenzen von links nach rechts zu, wie die Werthe der Atomgewichte für dieselben Gase, die Zahlen A und S sind für jedes Element identisch.

Bei anderen Reihen finden wir nicht gerade dieses einfachste Verhältniss. Vergleicht man z. B. folgende Elemente mit einander, alle in Gasform,

	H	O	S
A. Atomgewichte	1	8	16
S. Spec. Gewichte	1	16	96

so sind die Differenzen in der Reihe S zwar nicht dieselben wie in der Reihe S, aber man erkennt so fort, dass zwischen diesen Differenzen oder zwischen den Atomgewichten und spec. Gewichten selbst, sehr einfache Beziehungen statthaben. Diese Beziehungen stellen sich am deutlichsten heraus, wenn man für jede Materie das Verhältniss berechnet, in welchem ihr Atomgewicht = A zu ihrem spec. Gewichte = S steht, und diese Verhältnisse mit einander vergleicht. Das Verhältniss zwischen dem Atomgewichte und dem spec. Gewichte einer Materie lässt sich in zwei verschiedenen Formen ausdrücken, man kann

1) das Verhältniss $Z = \frac{S}{A}$

2) das Verhältniss $Q = \frac{A}{S}$

auswerfen. Die Werthe Z und Q darf man gegenwärtig für nichts Anderes als unbenannte Zahlen ansehen, welche nur gewisse Beziehungen

zwischen Atomgewicht und spec. Gewichte darlegen sollen, indessen soll es hierbei nicht übergangen werden, dass man bei Zugrundlegung einer bestimmten atomistischen Theorie damit auch eine sinnliche Anschauung verbinden kann.

Sind nämlich die Atome Körper von verschiedenen Massen, deren Grösse die Atomgewichtstabelle relativ angiebt, so wird ein jeder Raum dadurch zum Körper, dass in demselben diese Atome in gewissen Entfernungen von einander stehen. Dividirt man nun das Gewicht des Raumes von 1 Cub. Centimeter eines jeden Gases durch das Gewicht seines Atoms, so muss man eine Reihe von Werthen Z erhalten, welche anzeigen, wie viel Atome von jedem Gase in diesem Raume relativ enthalten sind. Den oben mit Z bezeichneten Quotienten hat man deshalb auch wohl die Atomzahl genannt.

Die Atomzahl Z ist das Umgekehrte von dem andern oben mit Q bezeichneten Verhältnisse. Sie ist von untergeordneter Bedeutung und unmittelbar gegeben, wenn man den Quotienten:

$$Q = \frac{A}{S}$$

berechnet hat, da $Z = 1 : Q$ ist. Diesen letzteren Quotienten Q nennt man das Atomvolum, specifische Volum, auch wohl die relative Raumerfüllung. Auch dieser Zahl kann man, wenn man will, einen bestimmten Begriff unterschieben, da nämlich die spec. Gewichte nichts Anderes als die relativen Dichten oder Gewichte der Raumeinheit der verschiedenen Materien sind, welche letztere man beliebig wählen, und folglich kleiner als das Volum des kleinsten Atoms annehmen kann, so ist es gestattet, sich vorzustellen, der Quotient Q drücke aus, wie viel mal die gewählte Raumeinheit in dem Raume des Atoms enthalten sei, was dann nichts Anderes hiesse, als die verschiedenen Werthe von Q geben relativ die Volume an, welche die Atome verschiedener Materie einnehmen.

Die Werthe von Q lassen nun bereits mancherlei Beziehungen erkennen, welche vom grössten Interesse sind. Das folgende handelt nur von diesen Werthen, den sogenannten Atomvolumen, die hierbei vorkommende Betrachtung erfordert weiter nichts als ein näheres Eingehen auf die Natur zweier Zahlen, nämlich die des Atomgewichts A und des spec. Gewichts S einer Materie und auf deren Verhältniss zu einander.

Zuerst sei darauf hingewiesen, dass die durch diese Zeichen allgemein angedeuteten Werthe ihrer Natur nach sehr verschieden sind. Denn vorausgesetzt, das Atomgewicht A und auch das spec. Gewicht S seien beide richtig durch den Versuch bestimmt, so ist das Atomgewicht A nun eine ein für allemal unabänderliche Zahl, die von Aenderungen des Aggregatzustandes und der Temperatur ganz unabhängig ist, denn der gasförmige freie Sauerstoff z. B. wie der im Wasser chemisch gebundene flüssige, oder im Kupferoxyde gebundene feste, verbindet sich immer in demselben Atomgewichte $A = 8$ mit andern Körpern und dasselbe gilt für alle übrigen einfachen und zusammengesetzten Körper.

Ganz anders ist es mit dem spec. Gewichte S. Dieses ändert sich continuirlich mit der Temperatur, und ausserdem noch plötzlich mit Aenderung des Aggregatzustandes, und bei chemischen Verbindungen.

Wenn nun aber die Zahl, die das spec. Gewicht einer Materie ausdrückt, keine constante, sondern eine von verschiedenen anderen Variablen abhängige veränderliche Zahl ist, so verhält es sich natürlicher Weise auch ebenso mit allen den Werthen, die durch Multiplication, Division, überhaupt bei jeder arithmetischen Operation mit irgend welchen an und für sich constanten Werthen und dem specifischem Gewichte hervortreten.

Es ist nun, um die Aenderungen, welche das spec. Gewicht einer und derselben Materie erleiden kann, leichter übersehen zu können, vor Allem nothwendig die drei Aggregatzustände der Materie zu unterscheiden, weil mit diesen Aenderungen die spec. Gewichte der Materie plötzlich sprungweise sich ändern. Diese Unterscheidung ist viel wichtiger für unsern Zweck, als die der einfachen und zusammengesetzten Materie, und wir betrachten daher in Folgendem zuerst die angedeuteten Beziehungen:

1) bei Gasen,
2) bei flüssigen Körpern,
3) bei festen.

In jeder dieser drei Kategorien können wir dann wieder die Betrachtungen zuerst auf einfache und dann auf zusammengesetzte Körper ausdehnen. Innerhalb der durch die drei in Vorstehendem unterschiedenen Aggregatzustände der Materie bestimmten Grenzen ändert sich das spec. Gewicht einer Materie nun nicht mehr sprungweise, sondern continuirlich mit der Temperatur, und somit hat jeder Aggregatzustand der Materie immer noch eine unendliche Anzahl von specifischen Gewichten. Indessen zeigt sich hierbei sehr gewöhnlich die Erscheinung, dass die Aenderungen, welche das spec. Gewicht einer Materie erleidet, indem sie sich durch die Wärme ausdehnt, auf gewisse Distanzen hin, regelmässig statthaben. Verfolgt man die spec. Gewichte des Wassers von etwas über 0^0 an, so nimmt sein spec. Gew. gegen $+ 4^0$ ziemlich regelmässig zu, dann von 4^0 in Distanzen von 10 zu 10^0 aber ziemlich regelmässig ab, so dass man innerhalb dieser 10 Grade einen Ausdehnungscoefficienten für das Wasser berechnen kann, für die 10 nächstfolgenden Temperaturgrade verhält es sich ähnlich und so für alle folgenden Intervalle von 10 zu 10^0 bis zur Nähe vom Siedepunkte. Dasselbe, was hier vom flüssigen Wasser gesagt worden, gilt auch von Gasen und festen Körpern. Im Allgemeinen zeigt sich, dass die spec. Gewichte der Materie, oder, was auf dasselbe hinauskommt, die Ausdehnungen der Materie durch die Wärme in einigen Abständen von den Temperaturen, wo die Materie eine Umänderung ihres Aggregatzustandes erleidet, auf gewisse Distanzen hin, die durch Versuche bestimmt werden müssen, einigermaassen regelmässig sich ausdehnt und zusammenzieht, dass die für diese Intervalle gefundenen Ausdehnungscoefficienten aber sehr von denen abweichen, welche in der Nähe der Temperaturen gelten, wo jene Aggregatzustands-

änderungen eintreten. Indem wir nach diesen allgemeinen Vorbemerkungen näher auf diesen Gegenstand eingehen, behandeln wir zunächst

1) die Beziehungen zwischen Atomgewicht und spec. Gewichte bei Gasen.

Bei den Gasen lassen sich die Beziehungen zwischen Atomgewicht und specifischem Gewichte am leichtesten nachweisen. Zu diesem Zweck hat man sich zunächst daran zu erinnern, dass für Gase innerhalb gewisser Grenzen des Drucks das Mariotte'sche Gesetz gilt, dass also die Volume, die ein und dasselbe Gewicht eines gasförmigen Körpers bei derselben Temperatur unter verschiedenem Atmosphärendruck einnimmt, umgekehrt sich verhalten wie der Druck, dem das Gas ausgesetzt wird, und dass die Dichten der Gase dem Drucke gerade proportional sich ändern.

So weit also beim Messen eines Gases ein Einfluss des Druckes, z. B. des durch den Barometerstand gegebenen Atmosphärendrucks zu berücksichtigen ist, liefert das Mariotte'sche Gesetz auch den numerischen Zusammenhang zwischen dem durch Aenderungen des Drucks abgeänderten Volumen eines bestimmten Gewichtes von einem Gase. Um nun ausserdem noch die durch Temperaturschwankungen bedingten Aenderungen des Volums eines Gases berechnen zu können, muss man wissen, um ein Wievielstel sich ein gegebenes Volum Gas ausdehnt, wenn seine Temperatur um 1⁰ steigt. Die Zahl, womit man ein beliebiges Volum Gas zu multipliciren hat, um den Zuwachs an Volum zu erhalten, den 1 Centesimalgrad Temperaturerhöhung bedingt, heisst **Ausdehnungscoefficient für 1⁰ Temperatur.**

Die Ausdehnungscoefficienten der Gase kann man nicht aus erkannten anderen Naturgesetzen ableiten, man hat sie durch empirische Versuche bestimmen müssen.

Gay-Lussac war der erste Forscher, der den Ausdehnungscoefficienten der trocknen Luft zu bestimmen suchte. Er gelangte dabei zu der Zahl 0,00375. Später wurde diese durch Rudberg berichtigt und zu 0,0036457 angegeben, bis endlich noch genauere einerseits von Regnault, andererseits von Magnus angestellte Versuche

den **Ausdehnungscoefficienten der Luft** für 1⁰ Temp. = 0,003665

feststellten, eine Zahl, die ziemlich genau mit dem Bruche $\frac{11}{3000}$ übereinstimmt. Für jede Temperaturzunahme um 1⁰ nimmt das ursprünglich gegebene Volum V der Luft von 0⁰ um $\frac{11}{3000}$ dieses Volums zu und verwandelt sich folglich in ein Volum

$$V_{,} = V + 0{,}003665\ V$$

und man hat:

$$\frac{V}{V_{,}} = \frac{1}{1 + 0{,}003665}$$

vorausgesetzt, der Barometerstand bleibe während dieser Temperaturänderung constant.

Regnault hat weiter nachgewiesen, dass der Ausdehnungscoefficient der Luft unter einem grösseren und kleineren Drucke als der atmosphärische, unter welchem der oben angegebene Ausdehnungscoefficient bestimmt worden ist, sich etwas ändert. Nach seinen Versuchen verhält sich der Ausdehnungscoefficient der atmosphärischen Luft von gewöhnlichem Drucke zu dem einer Luft von dem ungefähr 2, 4-fachen Drucke zwischen 0° und — 78,9° Temperatur, wie 0,003665 : 0,0036754. Die Abweichungen der Werthe der Ausdehnungscoefficienten der übrigen Gase von dem der Ausdehnungscoefficienten für Luft sind so gering, dass man Ausdehnungen derselben längere Zeit alle mit Hülfe dieses letzteren Ausdehnungscoefficienten berechnete, bis Regnault nachwiess, dass, streng genommen, jedem Gase ein besonderer Ausdehnungscoefficient zukommt. Zu demselben Resultate gelangte auch Magnus. Nach diesen Forschern haben die folgenden Gase die ihnen nachgesetzten Ausdehnungscoefficienten.

	Regnault.	Magnus.
Wasserstoff	0,0036613	0,0036556
Kohlenoxyd	0,0036688	
Kohlensäure	0,0037099	0,0036909
Stickoxydulgas	0,0037195	
Cyangas	0,0038767	
schweflige Säure	0,0039028	0,0038562

In Verbindung hiermit mögen mit Folgendem auch sogleich die absoluten Gewichte von den Raumeinheiten der Luft und einiger anderer Gase, so wie sich aus Regnault's Bestimmungen thatsächlich ergeben haben, aufgeführt werden. Es sind diese Zahlen zugleich die Dichten (für 1 Cub. Centim. und 1 Liter angegeben), ihre gegenseitigen Verhältnisse, wenn man die Dichte eines derselben = 1 setzt, sind die spec. Gewichte. Es wiegt von diesen Gasen bei 0° Temperatur und 760 Millim. Barometerstand:

	1 Cubcentimeter	1 Liter
Luft	0,001293187 Grm.	1,293187 Grm.
Stickgas	0,001256167 „	1,256167 „
Sauerstoff	0,001429802 „	1,429802 „
Wasserstoff	0,000089578 „	0,089578 „
Kohlensäure	0,001977414 „	1,977414 „

Mit Hülfe dieser Zahlen können nun leicht die verschiedenen Volume, welche ein Gas bei verschiedenen Temperaturen und Barometerständen einnimmt, und deren absolute, wie spec. Gewichte berechnet werden.

Es sei gegeben ein Volum Luft = V_t.

Ihre Temperatur sei = t.

Der Barometerstand = H

Man fragt, welches Volum nimmt diese Luftmenge bei der andern Temperatur t′ und dem andern Barometerstande H′ ein? Dieses gesuchte Volum sei bezeichnet mit V_t', so hat man

$$V_t' = V_t \left[1 + 0{,}003665\left(t'-t\right)\right]\cdot\frac{H}{H'}$$

Da man bei Vergleichungen der Volume und Gewichte von Gasen und Dämpfen eine Normaltemperatur (die von 0°) und einen Normalbarometerstand (= 760 Millim.) annehmen muss, so kommt es sehr häufig vor, dass man ein gegebenes Volum V Luft oder Gas von t Temperatur und H Barometerstand auf 0° und 760 Mm. Barometerstand reduciren muss. Sei dieses Normalvolum = V_o, so hat man

$$\text{weil } V_t = V_o\left(1 + 0{,}003665\,t\right)\cdot\frac{760}{H} \text{ ist.}$$

$$V_o = \frac{V_t \cdot H}{760\,(1 + 0{,}003665\,t)}$$

Die vorigen Gleichungen geben die Volume, in welche ein gegebenes Gasvolum mit der Aenderung der Temperatur und des Barometerstandes übergeht. Es ist nun leicht, die Dichtigkeiten daraus abzuleiten, da diese sich umgekehrt verhalten, wie die Volume, indem mit der Verminderung des Volums die Dichte zunimmt, man braucht also vorige Relation nur umzukehren.

Hat ein Gas von 0° und 760 Barometerstand die in den Tabellen verzeichnete Dichte = d und sucht man die Dichte d′, die ein Gas unter dem Barometerstande H und bei der Temperatur t hat, so findet man diese für jedes Gas allgemein, wenn α der Ausdehnungscoefficient des Gases ist,

$$\frac{d'}{d} = \frac{H}{760\,(1 + \alpha t)}$$

$$\text{oder } d' = \frac{d \cdot H}{760\,(1 + \alpha t)}$$

Sucht man z. B. die Dichte der Luft für 15°, und 750 M. m. Druck aus der bekannten Dichte der Luft von 0° und 760 Mm. Barometerstand, die obiger Tabelle zufolge = 0,001293187 Grm. ist, so hat man folglich

$$d' = \frac{(0{,}001293187)}{(1 + 0{,}003665 \cdot 15)}\cdot\frac{750}{760}$$

Die Dichte d′ ist dann das Gewicht von 1 Cub. Centim. Luft von 15° und 750 M. m. Druck. Somit lässt sich leicht das absolute Gewicht jedes beliebigen Volums Luft von anderen Temp. finden, man braucht es nur in Cub. Centim. auszudrücken, das Gewicht von 1 Cub. Cent. zu berechnen, und damit die gegebene Anzahl der Cubikcentimeter zu multipliciren.

Hätte man umgekehrt das Gewicht eines Luftvolums von 15° und Barometerstand auf das von 0° Temperatur und 760 Mm. Barometer-

stand zu reduciren, so ist mittels vorstehender Gleichung nur d statt d′ zu bestimmen, man hat folglich

$$\frac{d}{d'} = \frac{760}{H} \cdot \frac{(1 + \alpha t)}{1}$$

oder
$$d = \frac{d' . 760 (1 + \alpha t)}{H.}$$

Der in der vorstehenden Gleichung entworfene Ausdruck für die Dichte d eines Gases zeigt, wie dieselbe mit jeder Aenderung der Temperatur t und des Barometerstandes H abändert, da diese einfache Gleichung aber auch zugleich den numerischen Zusammenhang unter den abändernden Werthen und abgeänderten ausdrückt, so sind alle Dichten der Gase, von denen einmal das Gewicht eines Raums bestimmt worden, und deren Ausdehnungscoefficient bekannt ist, bekannte Werthe. Es leuchtet daraus auch die Nothwendigkeit ein, zwei Gase in den angegebenen Beziehungen nur bei gleicher Temperatur und gleichem Barometerstande zu vergleichen, wobei es am bequemsten ist, alle Gasvolume und Gewichte für Gase und Dämpfe für 0° Temperatur und 760 Mm. Barometerstand zu berechnen, und zwar auch in den Fällen, wo der Dampf eines Körpers bei dieser Normaltemperatur nicht mehr existirt, sondern eine Flüssigkeit sein würde.

Bei der praktischen Ausführung der Bestimmungen von Gas- und Dampfdichten, findet man immer, einerseits wie viel ein Gefäss voll Dampf oder Gas, andererseits, wie viel die von demselben Gefässe eingeschlossene Luft wiegt. Es ist folglich ganz natürlich, dass man die spec. Gewichte der Gase und Dämpfe immer auf Luft als Einheit bezogen hat, ebenso, wie wir das spec. Gewicht der flüssigen und festen Körper bei weitem am häufigsten mittels des Wassers bestimmen und die gefundenen Werthe auf das Wasser als Einheit beziehen. So fand man das spec. Gewicht vom:

	(für Luft = 1)	
Wasserstoff	= 0,0692	Regnault,
Stickstoff	= 0,9713	„
Sauerstoff	= 1,10564	„
Schwefeldampf	= 6,654	„
Chlorgas	= 2,440	„
Bromdampf	= 5,39	„
Ioddampf	= 8,716	Dumas,
Phosphordampf	= 4,326	Regnault,
Arsendampf	= 10,37	„
Quecksilber	= 7,03	Mitscherlich.

Es ist nun selbstverständlich, dass diese Zahlen die einfachen Beziehungen, in denen sie zum Atomgewichte stehen, nicht auf den ersten Blick können erkennen lassen, denn sie beziehen sich nicht auf eine Einheit, die sich mit den Atomgewichten der Elemente und zusammengesetzten Körper direct in Verbindung setzen lässt, sondern auf Luft, die den chemischen Proportionen der Verbindungen gegenüber nichts

weiter als ein zufälliges Gemenge von Gasen ist. Unmittelbar aber treten Beziehungen zwischen den Dichten und Atomgewichten hervor, sobald man die auf Luft bezogenen Dampf- oder Gasdichten alle auf einen einfachen Grundstoff bezieht, wozu man am zweckmässigsten denjenigen wählt, der die geringste Dichte hat, man hat hier den Wasserstoff aus demselben Grunde als Einheit anzunehmen, aus dem wir ihn zur Einheit für die Atomgewichte erhoben haben. Man sollte ganz allgemein dahin übereinkommen, alle specifischen Gewichte von Gasen auf den Wasserstoff als Einheit bezogen anzugeben, bei den spec. Gewichten für flüssige und feste Körper muss man das Wasser als Einheit beibehalten; da dieses selbst eine bestimmte chemische Zusammensetzung hat, so fällt der Grund einer Aenderung des bisher befolgten Princips hier weg. Während man also bis jetzt das spec. Gewicht der Luft = 1 setzt, wobei der Wasserstoff den oben angegebenen Gewichten von 1 Liter Gas (den Dichten) zufolge

$$\text{das spec. Gewicht} = \frac{0{,}089578}{1{,}293187} = 0{,}069$$

erhält, sollte man alle specifischen Gewichte der Gase durch 0,069 oder alle Dichten der Gase durch die Dichte des Wasserstoffs = 0,089578 Grm. (pro Liter) dividiren und die hierdurch hervorgehenden Zahlen sollten die Tabellen der spec. Gewichte ausmachen. In folgender Tabelle sind die auf solchem Wege bestimmten specifischen Gewichte der Elemente angegeben:

Gase und Dämpfe	Gefundenes spec. Gew. S.		Atomgewicht. A.
H	1.0	Regnault,	1
N	14.0	„	14
O	16.0	„	8
S	96.2	„	16
Cl	35.3	„	35.5
Br	78.0	„	80
„	80.1	Mitscherlich	„
I	126.1	Dumas	127.1
P	62.6	Regnault	31
As	150.0	„	75
Hg	101.7	Mitscherlich	100

Man erkennt nun auf den ersten Blick die einfachsten Beziehungen zwischen Atomgewicht und spec. Gewichte, und unterscheidet dabei drei verschiedene Relationen unter den Zahlen A und S bei den folgenden Elementengruppen:

I.	II.	III.
Wasserstoff,	Sauerstoff,	Schwefel,
Stickstoff,	Arsen,	
Chlor,	Phosphor,	
Brom,		
Iod,		
Queckilsber.		

Bei der ersten Gruppe nämlich erhält man für das Atomgewicht A dieselbe Zahl, wie für das spec. Gewicht S. Der Quotient S:A ist = 1. Sie haben die Atomzahl Z = 1 Q ist folglich auch = 1.

Die Gase, bei denen sich diese Relation findet, nennt man daher auch wohl einatomige.

Bei der zweiten Gruppe ist das Atomgewicht die Hälfte vom spec. Gewichte. Man nennt dieselben daher auch wohl zweiatomige Gase, weil die Atomzahl Z = 2 ist. Q ist folglich = $^1/_2$.

Beim Schwefel ist das Atomgewicht ein Sechstel vom spec. Gewichte des Schwefeldampfs, sein Gas kann ein sechsatomiges genannt werden, weil seine Atomzahl Z = 6 ist. Q ist folglich = $^1/_6$.

Man kann die Relation, in welcher A und S bei den Gasen und Dämpfen zu einander stehen, folgendermaassen aussprechen:

Bei der ersten Gruppe verhält sich das Atomgewicht eines Elementes zu dem als Einheit dienenden Atomgewichte des Wasserstoffs, wie das spec. Gewicht desselben Elementes zum spec. Gew. des Wasserstoffs. Bei der zweiten und dritten Gruppe tritt nicht gerade diese Proportion ein, aber es findet auch hier eine einfache Beziehung statt. Es ist nämlich Z = 2 oder 6 und Q = $^1/_2$ oder $^1/_6$.

1. Gruppe	$\frac{A}{S}$.	Q.
Wasserstoff	$\frac{1}{1}=1,$	
Stickstoff	$\frac{14}{14}=1,$	
Chlor	$\frac{35,5}{35,5}=1$	
u. s f.		

2. Gruppe	$\frac{A}{S}$.	Q.
Sauerstoff	$\frac{8}{16}=\,^1/_2$	
Arsen	$\frac{75}{150}=\,^1/_2$	
Phosphor	$\frac{31}{62}=\,^1/_2$	

3. Gruppe	$\frac{A}{S}$.	Q.
Schwefel	$\frac{16}{96}=\,^1/_6$	

Die vorigen Betrachtungen bezogen sich allein auf Gase einfacher Stoffe. Gehen wir nun zu den zusammengesetzten über. Bei diesem Uebergange behalten wir die Ansicht, dass die Molecule der zusammengesetzten Körper bestimmten Typen angehören, bei und nehmen

für chemisch-activen Wasserstoff die Grösse $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ = 2 Gewichtstheilen,

für Metalle ebenso die Grössen $\left.\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right\}$ = 2 M. „

für Wasser die Grösse $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = 18$ „

für Metalloxyde und Oxyde von Radicalen die Grösse $\left.\begin{matrix}M\\M\end{matrix}\right\}O_2 = 2\,(MO)$

u. s. w. den in der Einleitung dargestellten Principien gemäss an. Es stellt sich nun unter solcher Annahme sogleich heraus, dass die spec. Gewichte der Dämpfe von zusammengesetzten Materien in den einfachsten Beziehungen zu den Atomgewichten stehen. So ist

das Atomgewicht des Moleculs Wasserstoff HH = 2, sein spec. Gew. = 1,

das Atomgewicht des Wassermoleculs $H_2O_2 = 18$, das spec. Gew. = 9,

d. h. also, auch hier verhält sich das Atomgewicht eines zusammengesetzten Körpers zum Aequivalentgewichte des Moleculs des als Einheit dienenden Wasserstoffs, wie das spec. Gewicht des zusammengesetzten Körpers (Wasserdampfs) zum spec. Gew. des Wasserstoffs, nämlich

$$\frac{H_2O_2}{H_2} = \frac{18}{2} = \frac{9}{1}.$$

Dieses Verhältniss kehrt nun bei Weitem in den meisten Fällen bei den übrigen unzersetzt flüchtigen chemischen Verbindungen wieder, und man spricht es meist so aus:

Aequivalente Mengen flüchtiger Substanzen nehmen in Dampfgestalt meist alle denselben Raum ein wie zwei Maass Wasserstoff.

Es ist nun oben schon gezeigt worden, dass unter den Elementen der Sauerstoff, Arsen und Phosphor nur ein halb so grosses Atomvolum haben, wie der Wasserstoff. Der Raum, der durch 2 Aeq. Wasserstoff erfüllt wird, fasst folglich 4 Aeq. Sauerstoff, wenn man O = 8 setzt.

Ebenso nun, wie die Chemiker eine Zeit lang das Atomgewicht des Sauerstoffs zur Einheit für die übrigen Atomgewichte machten, und diese Atomgewichtstabellen überhaupt zuerst gebräuchlich waren, ebenso bezieht man bis jetzt noch meistens bei dergleichen Angaben die Volume auf den Sauerstoff als Einheit. Da nun bei der Verbrennung von 2 Maassen Wasserstoff und einem Maass Sauerstoff 2 Maasse Wasserdampf entstehen, 1 Maass Sauerstoff also 2 Maass Wasserdampf giebt, so nahm man die Formel HO = 9 zu 2 Maas an. Demgemäss muss man dann aber sagen, die Formel H_2O_2 entspreche 4 Vol. Dampf. Vier Volumina Dampf auf Sauerstoff bezogen, drücken dieselbe Grösse der Formel aus, die durch 2 Volume Dampf bestimmt ist, wenn als Maass der Formel das Volum von 2 Maass Wasserstoff festgestellt wird.

Nicht alle Dämpfe zeigen gerade diese einfachste Beziehung zwischen Zusammensetzung und Dampfdichte in Bezug auf das Maass von 2 Vol. Wasserstoff, wo aber eine Abweichung erscheint, da verhält es sich ähnlich wie bei den Gasen und Dämpfen der einfachen Grundstoffe (s. oben), es finden die Abweichungen dann wieder in einfachen Verhältnissen statt. Zu dem hier vorkommenden Verhältnisse diene folgende Uebersicht.

1) Nur einem Maasse Dampf entsprechen die folgenden Formeln:

		Spec. Gew. d. Dampfs = S.		Atomgewicht = A.	$\frac{A}{S}$.
Quecksilberchlorid	Hg,Cl	141,8	Mitscherlich	135,5	1
Quecksilberiodid	Hg,I	230,0	„	227,1	1
Zinnchlorid	$Sn,,Cl_2$	133,1	Dumas	129	1
Titanchlorid	Ti,Cl_2	98,927	„	96	1
Kieselchlorid	$SiCl_2$ (Si = 14,2)	85,946	„	85,2	1
Kieselfluorid	$SiFl_2$ (Si = 14,2)	51,663	J. Davy	52,2	1
Kakodyl	$As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right.$	102,76	Bunsen	105	1
Kakodyloxyd	$As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O$	109,33	„	113	1
Arsenige Säure	$\left.\begin{matrix}As\\As\end{matrix}\right\}O_6$	200,475	Mitscherlich	198	1
Kakodylsulphid	$As\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S$	111,719	Bunsen	121	1

2) Drei halben Maass Dampf entsprechen die Formeln:

		Gef. spec. Gew. d. Dampfs S.		Atom-gewicht A.	$\frac{A}{S}$.
Kieselchlorid	$SiCl_3$ (Si = 21,3)	85,946	Dumas	127,8	$\frac{3}{2}$
Kieselfluorid	$SiFl_3$ (Si = 21,3)	51,66	J. Davy	78,3	$\frac{3}{2}$
Kieselsäure-äther	$\left.\begin{matrix}Si_3\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}O_6$ (Si = 21,3)	105,93	Ebelmen	156,3	$\frac{3}{2}$
Kieselsäure-amyläther	$\left.\begin{matrix}Si_3\\(C_{10}H_{11})_3\end{matrix}\right\}O_6$ (Si = 21,3)	169,320	„	282,2	$\frac{3}{2}$

3) Vier und sechs Maassen Dampf entsprechen die folgenden Körper:

		Gef. Spec. Gew. d. Dampfs. S.		Atom-gewicht A.	$\frac{A}{S}$.
Phosphorchlorid	PCl_5	52,966	Regnault	208,5	4
Hydrobromphosphor-wasserstoff	PH_4Br	27,582	Bineau	115	4
Hydroiodphosphor-wasserstoff	PH_4I	40,071	„	162,1	4
Ammonchlorür	NH_4Cl	12,880	„	53,5	4
Ammontelluret	NH_4Te	19,102	„	82,2	4
Ammoncyanür	NH_4C_2N	11,143	„	44	4
Ammonsulfhydrat	NH_4S,HS	12,793	„	51	4
Ammoncarbaminat	$NH_4O,C_2H_2NO_3$	13,012	H. Rose	78	6

Bei den übrigen unzersetzt flüchtigen Körpern sowohl vom Wasserstofftypus wie vom Wassertypus findet man

1) die Dampfdichte, indem man das Atomgewicht der Formel halbirt;

2) Das Atomgewicht, durch Multiplication der Dampfdichte mit 2.

Denn die Zahlen, welche die auf Wasserstoff bezogenen spec. Gewichte der Dämpfe ausdrücken, sind bei einer Formel, die 2 Vol. Dampf entspricht, gerade die Hälften von deren Atomgewichten.

Dieser einfache Zusammenhang zwischen Atomgewicht und spec. Gewicht erleidet bei den unter 1, 2 und 3 oben angegebenen Formeln eine Ausnahme. Indessen ist diese vielleicht nur scheinbar. Es ist schon verschiedentlich von Chemikern in Anregung gebracht worden, dass man bei den Dampfdichtebestimmungen bisweilen nicht die Volume der Substanz, sondern die von Zersetzungsproducten derselben finden dürfte. Auf diesen Punkt hat kürzlich Kopp (*Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. CV. S. 390. 1858*) wieder verwiesen. Nimmt man z. B. an, der Salmiak, der obiger Tabelle zufolge 4 Volumen Dampf statt zweien (auf Wasserstoff bezogen) entspricht, sei in Dampfgestalt nicht mehr Salmiak, sondern Ammoniak NH_3 + Salzsäure HCl, so würden diese beiden Körper, da der eine wie der andere eben 2 Volum Dampf entspricht, natürlicher Weise 4 Vol. geben, und es fiele damit die Annahme von solchen ungewöhnlichen Condensationen hinweg.

Ebenso würden sich durch Zerfallen eines Moleculs in zwei oder drei andere (Kopp am oben citirten Orte), die übrigen in vorstehender Tabelle verzeichneten Abweichungen in den Volumen der Dämpfe aus einer Zersetzung der Substanz bei der Temperatur, wo sie Dampfgestalt annimmt, erklären lassen, man braucht nur anzunehmen

die Verbindung,	welche gab:	zerfalle in
PH_4Br	4 Vol. Dampf	$NH_3 + HBr$
PH_4Cl	4 „ „	$PH_3 + HCl$
$(NH_4S)_2$	6 „ „	$(NH_3)_2 + H_2S_2$
NH_4S,HS	4 „ „	$NH_3 + H_2S_2$
PCl_5	4 „ „	PCl_3 und ClCl
N_2H_6,C_2O_4	6 „ „	$2NH_3$ „ C_2O_4

Alle rechts an dem +Zeichen gesetzte Formeln entsprechen 2 Vol. Dampf und ebenso die Formeln NH_3, PH_3, PI_3. Die Summe der Volume der hier als Zersetzungsproducte betrachteten Körper giebt in allen vorstehenden Fällen das beim Versuch wirklich gefundene Volum, und es erscheint folglich die Annahme, dass das gefundene Dampfvolum nicht auf den Körper, den man beim Versuch anwandte, sondern auf dessen Zersetzungsproducte zu beziehen sei, sehr annehmbar.

2) Beziehungen zwischen den Atomgewichten und den spec. Gewichten von flüssigen Körpern.

Während, wie in dem vorigen Artikel dargethan, bei Gasen und Dämpfen die Beziehungen, welche zwischen Atomgewicht und spec. Ge-

wichte erkannt worden, sehr einfach sind, und in einige wenige Sätze sich zusammenfassen lassen, stossen wir bei den Flüssigkeiten auf complicirtere Verhältnisse, die natürlicherweise lediglich von den Eigenthümlichkeiten der Aenderungen ihrer spec. Gewichte mit steigender oder sinkender Temperatur abhängig sind.

Die hier vorhandenen Regelmässigkeiten wurden viel später als die bei den Gasen existirenden erkannt, und traten erst dann deutlich hervor, als man durch sehr exacte Versuche die Ausdehnungen der Flüssigkeiten durch die Temperatur in mehreren Intervallen bis zu ihren Siedepunkten hin bestimmt hatte. Untersuchungen der Art sind seit einer Reihe von Jahren von H. Kopp ausgeführt worden, deren Resultate in folgenden Abhandlungen vorliegen:

1) Auf Ausdehnung durch die Wärme und Siedpunkte von Flüssigkeiten bezüglich: *Poggend. Annal. Bd. LXXII. S. 1 u. 223. Jahresbericht 1847 u. 1848. S. 65. Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXI. S. 1. Jahresber. 1851. S. 53. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV. S. 257. Jahresber. 1855. S. 33. Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. XCVIII. S. 367. Jahresber. 1856. S. 50.* Dabei mag zugleich erwähnt werden, dass ähnliche und auch sehr umfangreiche Untersuchungen der Art seit 1847 von Pierre ausgeführt worden sind, von deren Resultaten hier aber kein Gebrauch gemacht worden ist. Was sich daraus ergeben hat, findet man in den in vorstehenden Abhandlungen Kopp's besprochen.

2) Atomvolume betreffend: *Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII. S. 1. Jahresber. 1854. S. 21. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C. S. 19. Jahresber. 1856. S. 22. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV. S. 390. 1858.*

Zunächst folgt hier die von Kopp für die Ausdehnung und Dichte des Wassers in Zahlen ausgeführte Tabelle.

Temperatur.	Volumen des Wassers (bei 0° = 1)	Dichte des Wassers (bei 0° = 1)	Volumen des Wassers (bei 4° = 1)	Dichte des Wassers (bei 4° = 1)
0°	1,00000	1,000000	1,00012	0,999877
1	0,99995	1,000053	1,00007	0,999930
2	0,99991	1,000092	1,00003	0,999969
3	0,99989	1,000115	1,00001	0,999992
4	0,99988	1,000123	1,00000	1,000000
5	0,99988	1,000117	1,00001	0,999994
6	0,99990	1,000097	1,00003	0,999973
7	0,99994	1,000062	1,00006	0,999939
8	0,99999	1,000014	1,00011	0,999890
9	0,00005	0,999952	1,00017	0,999829
10	1,00012	0,999876	1,00025	0,999753
11	1,00021	0,999785	1,00034	0,999664
12	1,00031	0,999686	1,00044	0,999562
13	1,00043	0,999572	1,00055	0,999449
14	1,00056	0,999445	1,00068	0,999322

Temperatur.	Volumen des Wassers (bei 0° = 1)	Dichte des Wassers) (bei 0° = 1)	Volumen des Wassers (bei 4° = 1)	Dichte des Wassers (bei 4° = 1)
15°	1,00070	0,999306	1,00082	0,999183
16	1,00085	0,999155	1,00097	0,999032
17	1,00101	0,998992	1,00113	0,998869
18	1,00118	0,998817	1,00131	0,998695
19	1,00137	0,998631	1,00149	0,998509
20	1,00157	0,998435	1,00169	0,998312
21	1,00178	0,998228	1,00190	0,998104
22	1,00200	0,998010	1,00212	0,997886
23	1,00223	0,997780	1,00235	0,997657
24	1,00247	0,997541	1,00259	0,997419
25	1,00271	0,997293	1,00284	0,997170
26	1,00295	0,997035	1,00310	0,996912
27	1,00319	0,996767	1,00337	0,996644
28	1,00347	0,996489	1,00365	0,996367
29	1,00376	9,996202	1,00393	0,996082
30	1,00406	0,996908	1,00423	0,995787
35	1,00570			
40	1,00753			
45	1,00954			
50	1,01177			
55	1,01410			
60	1,01659			
65	1,01930			
70	1,02225			
75	1,02541			
80	1,02858			
85	1,03189			
90	1,03540			
95	1,03909			
100	1,04299			

Im Momente des Gefrierens dehnt sich das Wasser nach Kopp's Bestimmung (*Jahresber. 1855. S. 44*) um beinahe 10 Proc. seines Volums aus. 1,1 Vol. Eis geben 1 Vol. Wasser von 0°, das sich beim Erwärmen auf + 4° zu 0,99988 Vol. zusammenzieht, und von da an sich ausdehnt, und bei 100° das Volum 1,043 einnimmt.

Bei Vergleichung der in dieser Tabelle enthaltenen Zahlen sieht man, dass die Ausdehnungen des Wassers keineswegs den Temperaturen proportional erfolgen.

Dasselbe gilt von anderen Flüssigkeiten. Beim Quecksilber zeigt sich indessen von 0 bis 100° eine so grosse Proportionalität in der Ausdehnung durch die Wärme, dass seine Volumina innerhalb dieser Grenzen mit Hülfe eines und desselben Ausdehnungscoefficienten berechnet werden können.

Das spec. Gewicht des Quecksilbers von 0° Temperatur, bezogen

auf Wasser von + 4^0 als Einheit ist von Regnault und Kopp übereinstimmend gefunden

= 13,595 (Kopp, *Poggend. Annal. Bd. LXXII. S. 18.*)

= 13,596 (Regnault, *Poggend. Annal. Bd. LXXIV. S. 210.*)

Die Ausdehnung desselben zwischen 0 und 100^0 kann man für je 1^0 nach folgender Formel berechnen. Das Volum des Quecksilbers von $0^0 = 1$ gesetzt, ist sein Volum V_t innerhalb der angegebenen Grenzen bei t geworden

$$V_t = 1 + 0{,}00018153t$$

Zur Berechnung der Ausdehnung des Quecksilbers für höhere Temperaturen aber reicht eine Formel wie die vorige, die man, wenn das Volum, das die Flüssigkeit bei 0^0 hat, = 1 gesetzt wird, allgemein durch den Ausdruck

$$\text{I.}\quad V_t = 1 + At$$

wiedergeben kann, nicht mehr aus, man muss vielmehr eine nach Potenzen von t weiter entwickelte Reihe zur Berechnung anwenden. Um die Volumina des Quecksilbers zwischen 0 und 350 Graden zu erhalten, dient nach Regnault eine Formel von der Gestalt

$$\text{II.}\quad V_t = 1 + At + Bt^2$$

für welche die Coefficienten A und B durch Versuche bestimmt werden mussten. Für Quecksilber

ist $A = 0{,}000179007$

$B = 0{,}0000000252316$

und es ist die Formel zur Berechnung des Volums des Quecksilbers von t Graden, wenn das desselben Gewichtes von $0^0 = 1$ gesetzt wird:

$$V_t = 1 + 0{,}000179007t + 0{,}0000000252316t^2,$$

also bei 50^0 V. = 1,009013 bei 150^0 = 1,027419 bei 250^0 = 1,046329

„ 100^0 V. = 1,018153 „ 200^0 = 1,036811 „ 300^0 = 1,055973

„ 250^0 = 1,065743

(Regnault: Relation des experiences entreprises — — pour déterminer les principales lois physiques et les données numériques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur, Paris 1847,271.)

In noch anderen Fällen muss man die Reihe um noch eine Potenz von t weiter entwickeln, so dass sie also die Gestalt

$$\text{III.}\quad V_t = 1 + A.t + B.t^2 + C.t^3$$

erhält. Und endlich ist noch überdies dabei bisweilen nothwendig, die Coefficienten A, B, C für mehrere engere Intervalle durch Versuche zu bestimmen, so dass man etwa von 0 an beginnend für die nächsten 25 Grade Coefficienten A, B, C, für die Grade von 25—50^0 aber andere Coefficienten A, B, C, für die von 50—45^0 wieder andere A,, B,, C,, u. s. f. anzuwenden hat. So complicirt ist z. B. gerade die Ausdehnung des Wassers, wie Kopp nachgewiessen hat. Zur Berechnung der wahren Volumina, die das Wasser bei verschiedenen Temperaturen einnimmt (s. oben die Tabelle) mussten folgende Coefficienten durch Versuche ermittelt und angewandt werden. Auch hierbei ist das Volum des Wassers von 0^0 = 1 gesetzt

0 bis 25° : $V = 1 - 0{,}000061045t + 0{,}0000077183t^2 - 0{,}0000003734t^3$
25 „ 50° : $V = 1 - 0{,}000065415t + 0{,}0000077587t^2 - 0{,}000000035408t^3$
50 „ 75° : $V = 1 - 0{,}00005916t + 0{,}0000031849t^2 - 0{,}0000000072848t^3$
75 „ 100° : $V = 1 - 0{,}00008645t + 0{,}0000031892t^2 - 0{,}0000000024487t^3$

Aus der ersten Formel leitet sich die Temperatur für das Maximum der Dichtigkeit des Wassers zu 4°,08 ab.

Ausser den Ausdehnungen des Quecksilbers und Wassers, die in Vorstehendem besprochen worden sind und ein weiteres Interesse haben, als es die Betrachtung der Atomvolume allein in Anspruch nimmt, sind auch für eine nicht unbedeutende Anzahl anderer Flüssigkeiten die Ausdehnungen für verschiedene Temperaturen bestimmt und daraus die oben mit A B C bezeichneten Coefficienten abgeleitet worden. In Folgendem habe ich alle die von Kopp ermittelten Werthe, die in den oben citirten Abhandlungen in mehreren Tabellen angeordnet sich vorfinden, zusammengestellt. Es sind dieses folgende:

Holzgeist (Methyloxydhydrat $C_2H_4O_2$); spec. Gew. 0,81796, Siedep. 65°,5; nach einer zweiten Bestimmung spec. Gew. = 0,7997 bei 16,4° und 0,8142 bei 0°. Siedepunkt 64,6° bis 65,2° bei 743,7^{mm}.

$V = 1 + 0{,}00115435t - 0{,}00000028046t^2 + 0{,}000000027766t^3$ (0° bis 69°,0)
$V = 1 + 0{,}0011342t + 0{,}0000013635t^2 + 0{,}000000008741t^3$ (0° bis 61°,2)

Alkohol (Weingeist, Aethyloxydhydrat; $C_4H_6O_2$); spec. Gew. 0,80950, Siedep. 78°,4.

$V = 1 + 0{,}00104139t + 0{,}0000007836t^2 + 0{,}000000017618t^3$ (0° bis 79°,8)

Fuselalkohol (Kartoffelfuselöl, Amyloxydhydrat; $C_{10}H_{12}O_2$); spec. Gew. 0,8253, Siedep. 131°,1.

$V = 1 + 0{,}00090692t + 0{,}00000035970t^2 + 0{,}000000013786t^3$ (11°,6 bis 130°,9)

Aether (Aethyloxyd; C_4H_5O oder $C_8H_{10}O_2$); spec. Gewicht 0,73658; Siedep. 34°,9.

$V = 1 + 0{,}00148026t + 0{,}00000350316t^2 + 0{,}000000027007t^3$ (0° bis 33_0,0)

Aldehyd (Acetyloxydhydrat; $C_4H_4O_2$); spec. Gewicht 0,80092, Siedep. 20°,8.

$V = 1 + 0{,}0015464t + 0{,}0000069745t^2$ (0° bis 21°,2)

Aceton (C_3H_3O oder $C_6H_6O_2$); spec. Gew. 0,81440, Siedep. 56°,3.

$V = 1 + 0{,}00134810t + 0{,}0000026090t^2 + 0{,}0000000115592t^3$ (0° bis 62°,2)

Benzol (Benzin; $C_{12}H_6$); spec. Gew. 0,89911, Siedep. 80°,4.

$V = 1 + 0{,}00117626t + 0{,}00000127755t^2 + 0{,}000000080648t^3$ (11°,4 bis 81°,4)

Ameisensäure (Ameisensäurehydrat; $C_2H_2O_4$); spec. Gew. 1,2227, Siedep. 105°,3.

$V = 1 + 0{,}00099269t + 0{,}00000062514t^2 + 0{,}0000000059650t^3$ (5°,4 bis 103°,5)

Essigsäure (Essigsäurehydrat; $C_4H_4O_4$); spec. Gewicht 1,08005, Siedep. 117°,3.

$V = 1 + 0{,}00105703t + 0{,}00000018323t^2 + 0{,}0000000096435t^3$ (17°,7 bis 109°,6)

Buttersäure (Buttersäurehydrat; $C_8H_8O_4$); spec. Gew. 0,98862, Siedep. 157°,0.

$V = 1 + 0{,}0010461t + 0{,}00000056244t^2 + 0{,}0000000054201t^3$ (12°, 1 bis 141°,9)

Ameisenholzäther (ameisens. Methyloxyd; $C_4H_4O_4$); spec. Gew. 0,99840, Siedep. 33°,4.

$V = 1 + 0{,}0014055t + 0{,}0000017131t^2 + 0{,}000000045947t^3$ (0° bis 30°,9)

Ameisenäther (ameisens. Aethyloxyd; $C_6H_6O_4$); spec. Gewicht 0,94474, Siedep. 54°,9.

$V = 1 + 0{,}00136446t + 0{,}0000013538t^2 + 0{,}000000039248t^3$ (0° bis 63°,1)

Essigholzäther (essigs. Methyloxyd; $C_6H_6O_4$); spec. Gew. 0,95620, Siedep. 56°,3.

$V = 1 + 0{,}0012779t + 0{,}0000039471t^2 - 0{,}000000003639t^3$ (0° bis 62°,3)

Essigäther (essigs. Aethyloxyd; $C_8H_8O_4$); spec. Gew. 0,91046, Siedep. 74°,3.

$V = 1 + 0{,}0012738t + 0{,}0000021914t^2 + 0{,}000000011797t^3$ (0° bis 74°,8)

Butterholzäther (butters. Methyloxyd; $C_{10}H_{10}O_4$); spec. Gewicht 0,92098, Siedep. 95°,9.

$V = 1 + 0{,}00119565t + 0{,}0000018103t^2 + 0{,}0000000098292t^3$ (6°,9 bis 94°,6)

Butteräther (butters. Aethyloxyd; $C_{12}H_{12}O_4$); spec. Gew. 0,90412, Siedep. 114°,8.

$V = 1 + 0{,}00117817t + 0{,}0000013093t^2 + 0{,}000000009560t^3$ (12°,0 bis 111°,1)

Valerianholzäther (valerians. Methyloxyd; $C_{12}H_{12}O_4$); spec. Gew. 0,901525, Siedep. 116°,2.

$V = 1 + 0{,}00112115t + 0{,}0000017044t^2 + 0{,}0000000058627t^3$ (5°,5 bis 104°,1)

Valeraldehyd $C_{10}H_{10}O_2$. Spec. Gewicht 0,8057 bei 17°,4, oder 0,8224 bei 0°; Siedep. 92°,8 bei 740,1mm.

$V = 1 + 0{,}0011963\,t + 0{,}0000029750\,t^2 - 0{,}0000000041807\,t^3$ (0° bis 86°,5)

Essigs. Amyl $C_{14}H_{14}O_4$. Spec. Gew, 0,8692 bei 15°,1, oder 0,8837 bei 0°; Siedep. 137°,3 bis 137°,9 bei 744,88mm.

$V = 1 + 0{,}0011501\,t - 0{,}00000009046\,t^2 + 0{,}000000013015\,t^3$ (0° bis 123°,7)

Valerians. Amyl $C_{20}H_{20}O_4$. Spec. Gew. 0,8645 bei 17°,7, oder 0,8793 bei 0°; Siedep. 187°,8 bis 188°,3 bei 730,0mm.

$V = 1 + 0{,}0010317\,t + 0{,}000000083254t^2 + 0{,}0000000076898t^3$ (7°,9 bis 157°,0)

Oxals. Aethyl $C_{12}H_{10}O_8$. Spec. Gew. 1,0815 bei 18°,2, od. 1,1016 bei 0°; Siedep. 184°,8 bei 724,9mm.

$V = 1 + 0{,}0010688\,t + 0{,}0000008417\,t^2 + 0{,}0000000047255\,t^3$ (8°,6 bis 152°,6)

Salicyls. Methyl $C_{16}H_8O_6$. Spec. Gew. 1,1819 bei 16°,0, oder 1,1969 bei 0°; Siedep. 223°,0 bei 742,3mm.

$V = 1 + 0{,}0008436\,t + 0{,}00000040082\,t^2 + 0{,}0000000025505\,t^3$ (8°,5 bis 168°,2)

Benzoesäure $C_{14}H_6O_4$. Schmelzp. 121°,4; spec. Gew. der flüssigen Säure 1,0838 bei 121°4, gegen das des Wassers von 0° als Einheit; Siedep. 249°,2 bei 740mm. Das Volum bei d° über dem Schmelzpunkt, das bei letzterer Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel:

$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}0008037\,d + 0{,}0000012459\,d^2$ (132°,8 bis 203°,3)

Benzoes. Methyl $C_{16}H_8O_4$. Spec. Gew. 1,0876 bei 16°,3, oder 1,1026 bei 0°; Siedep. 199°,2 bei 746,4mm.

$$V = 1 + 0{,}0008939t + 0{,}0000008529t^2 + 0{,}0000000025936t^3 \text{ (0° bis 143°,3)}$$

Benzoes. Aethyl $C_{18}H_{10}O_4$. Spec. Gew. 1,0556 bei 10°,5, oder 1,0657 bei 0°; Siedep. 212°,9 bei 745,5mm.

$$V = 1 + 0{,}00093094t - 0{,}000000063429t^2 + 0{,}0000000049928t^3 \text{ (0° bis 197°,7)}$$

Benzoes. Amyl $C_{24}H_{16}O_4$. Spec. Gewicht 0,9925 bei 14°,4, oder 1,0039 bei 0°; Siedep. 260°,7 bei 745,6mm.

$$V = 1 + 0{,}00082495t + 0{,}0000007305t^2 + 0{,}0000000012833t^3 \text{ (6°,3 bis 163°,8)}$$

Benzylalkohol $C_{14}H_8O_2$. Spec. Gewicht 1,0507 bei 15°,4, oder 1,0628 bei 0°; Siedep. 206°,5 bei 751,4mm.

$$V = 1 + 0{,}0007873t + 0{,}00000051299t^2 + 0{,}0000000027250t^3 \text{ (0° bis 174°,8)}$$

Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$. Spec. Gewicht 1,0499 bei 14°,6, oder 1,0636 bei 0°; Siedep. 179°,1 bei 751,3mm.

$$V = 1 + 0{,}0009402t - 0{,}00000082045t^2 + 0{,}000000008060t^3 \text{ (0° bis 152°,2)}$$

Cuminol $C_{20}H_{12}O_2$. Spec. Gew. 0,9727 bei 13°,4, oder 0,9832 bei 0°; Siedep. 236°,6 bei 748,0mm.

$$V = 1 + 0{,}0008415t + 0{,}00000022220t^2 + 0{,}0000000034843t^3 \text{ (0° bis 167°,7)}$$

Cymol $C_{20}H_{14}$. Spec. Gew. = 0,8678 bei 12°,6, oder 0,8778 bei 0°; Siedep. 177°,5 bei 743,7mm.

$$V = 1 + 0{,}0009406t + 0{,}00000038085t^2 + 0{,}0000000048667t^3 \text{ (0° bis 152°,2)}$$

Propionsäure $C_6H_6O_4$. Spec. Gew. 0.9911 bei 25°,2, oder 1,0161 bei 0°; Siedep. 141°,6 bei 754,6mm.

$$V = 1 + 0{,}0011003t + 0{,}00000021816t^2 + 0{,}0000000069796t^3 \text{ (15°,3 bis 120°,4)}$$

Valeriansäure $C_{10}H_{10}O_4$. Spec. Gew. 0,9378 bei 19°,6, oder 0,9555 bei 0°; Siedep. 175°,8 bei 746,5mm.

$$V = 1 + 0{,}0010476t - 0{,}00000024001t^2 + 0{,}0000000082466t^3 \text{ (16°,5 bis 161°,1)}$$

Phenol $C_{12}H_6O_2$. Spec. Gew. 1,0597 bei 32°,9, oder 1,0808 bei 0° unter der Voraussetzung, dass es so weit, ohne zu erstarren, abgekühlt werden könne; Siedep. 187°,6 bis 188°,1 bei 746,7mm.

$$V = 1 + 0{,}0006744t + 0{,}0000017210t^2 - 0{,}00000000050408t^3 \text{ (32°,9 bis 163°,5)}$$

Propions. Aethyl $C_{10}H_{10}O_4$. Spec. Gew. 0,8949 bei 26°,3 oder 0,9231 bei 0°; Siedep. 95°,9 bis 98°,0.

$$V = 1 + 0{,}0012860t + 0{,}00000051386t^2 + 0{,}000000017305t^3 \text{ (21°,3 bis 81°,3)}$$

Zimmts. Aethyl $C_{22}H_{12}O_4$. Spec. Gew. 1,0498 bei 20°,2, oder 1,0656 bei 0°; Siedep. 266°,6.

$$V = 1 + 0{,}0008109t + 0{,}00000064016t^2 + 0{,}0000000014376t^3 \text{ (12°,4 bis 196°,7)}$$

Oxals. Methyl $C_8H_6O_8$. Schmelzp. 50°; spec. Gew. der geschmolzenen Substanz = 1,1566 bei 50°, gegen das des Wassers von 0° als Einheit. Das Volum der Flüssigkeit bei d° über dem Schmelzpunkt, das bei der letzteren Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel:

$$\mathfrak{V} = 1 + 0{,}001079\,d + 0{,}0000015544\,d^2 \text{ (57°,4 bis 106°,4)}$$

Kohlens. Aethyl $C_{10}H_{10}O_6$. Spec. Gewicht 0,9780 bei 20°, oder 0,9998 bei 0; Siedep. 125°,8 bei 749,8^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0011711t + 0{,}0000052596t^2 + 0{,}0000000098521t^3$ (10°,8 bis 106°,1)

Bernsteins. Aethyl $C_{16}H_{14}O_8$. Spec. Gewicht 1,0475 bei 25°,5, oder 1,0718 bei 0°; Siedep. 217°,3 bei 748,2^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0010088t + 0{,}00000033282t^2 + 0{,}0000000051701t^3$ (17°,4 bis 174°,2)

Naphthalin $C_{20}H_8$. Schmelzp. 79°,2; spec. Gewicht des flüssigen Naphthalins 0,9774 bei 79°,2, gegen das des Wassers von 0° als Einheit; Siedep. 216°,4 bis 216°,8 bei 747,6^{mm}. Das Volum der Flüssigkeit bei d° über dem Schmelzpunkt, das bei der letzteren Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel:

$\mathfrak{B} = 1 + 0{,}000747\,d + 0{,}0000018095\,d^2$ (85°,1 bis 152°,6)

Butyl $C_{16}H_{18}$. Spec. Gew. 0,7001 bei 16°,4, oder 0,7135 bei 0°; Siedep. 108°,5 bei 747,5^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0012125t + 0{,}0000027930t^2 + 0{,}000000016297t^3$ (10°,8 bis 87°,7)

Chloramyl $C_{10}H_{11}Cl$. Spec. Gew. 0,8625 b. 25°,1, od. (n. Pierre's Bestimmung der Ausdehnung) 0,8859 bei 0°; Siedep. 100°,9 bei 745,6^{mm}.

Chlorbutylen $C_8H_8Cl_2$. Spec. Gew. 1,0751 bei 20°,7, od. 1,0953 bei 0°; Siedep. 122°,3 bei 745,9^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0009294t + 0{,}0000031403t^2 - 0{,}0000000049210t^3$ (13°,2 bis 106°,4)

Chloracetyl $C_4H_3O_2Cl$. Spec. Gew. 1,1072 bei 16°,0, od. 1,1305 bei 0°; Siedep. 55° bis 56°.

$V = 1 + 0{,}0013154t + 0{,}0000033706t^2$ (16°,0 bis 46°,7)

Chlorbenzoyl $C_{14}H_5O_2Cl$. Spec. Gew. 1,2142 bei 19°,0, oder 1,2324 bei 0°; Siedep. 198°,0 bis 198°,3 bei 749,4^{mm}.

$V = 1 + 0{,}00085893t + 0{,}0000004219t^2 + 0{,}0000000027139t^3$ (11°,8 bis 146°,0)

Chloral $C_4HCl_3O_2$. Spec. Gew. 1,4903 bei 22°,2, oder 1,5183 bei 0°; Siedep. 99°,1 bei 745,9^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0009545t - 0{,}0000022139t^2 + 0{,}0000000056392t^3$ (13°,2 bis 90°,0)

Iodamyl $C_{10}H_{11}I$. Spec. Gew. 1,4387 bei 22°,3, oder 1,4676 bei 0°; Siedep. 147°,2 bis 147°,7 bei 740,2^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0009650t + 0{,}0000012314t^2 + 0{,}0000000024111t^3$ (11°,8 bis 130°,8)

Amyl-Mercaptan $C_{10}H_{12}S_2$. Spec. Gew. 0,8405 bei 16°,9, oder 0,8548 bei 0°; Siedep. 119°,8 bei 750,7^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0010325t + 0{,}0000017259t^2 + 0{,}0000000015318t^3$ (10°,1 bis 109°,0)

Chlorantimon $SbCl_3$. Schmelzp. 73°,2; spec. Gew. der Flüssigkeit 2,676 bei 73°,2, gegen das des Wassers von 0° als Einheit; Siedep. 223° bei 747,7^{mm}. Das Volum der Flüssigkeit bei d° über dem Schmelzpunkt, das bei dieser Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel;

$\mathfrak{B} = 1 + 0{,}0008054\,d + 0{,}000001033\,d^2$ (86°,0 bis 156°,7)

Bromantimon $SbBr_3$. Schmelzp. 90°; spec. Gew. der Flüssigkeit 3,641 bei 90°, gegen das des Wassers von 0° als Einheit; Siedep. 275°,4.

Das Volum der Flüssigkeit bei d⁰ über dem Schmelzpunkt, das bei dieser Temperatur = 1 gesetzt, ist gegeben durch die Formel:

$$\mathfrak{B} = 1 + 0{,}000576\,d + 0{,}0000013465\,d^2 \quad (110^0{,}1 \text{ bis } 216^0{,}5)$$

Chlorschwefel S_2Cl. Spec. Gew. 1,6802 bei 16°,7, oder 1,7055 bei 0°; Siedep. 144°.

$$V = 1 + 0{,}0009591\,t - 0{,}000000038185\,t^2 + 0{,}0000000073186\,t^3 \quad (11^0{,}8 \text{ bis } 111^0{,}0)$$

Wässrige Schwefelsäure von 1,755 spec. Gew. bei 0°:

$$V = 1 + 0{,}0006260\,t - 0{,}00000048836\,t^2 + 0{,}0000000027949\,t^3 \quad (0^0 \text{ bis } 151^0{,}6)$$

Das Volum bei 1° = 10000 gesetzt, ist es bei:

10°	10062	50°	10304	90°	10544	130°	10793
20	10123	60	10364	100	10605	140	10857
30	10184	70	10424	110	10667	150	10923
40	10244	80	10484	120	10729	160	10991

Olivenöl, der flüssige Theil, welcher nach mehrtägigem Stehen des Oels bei etwa 8° von dem ausgeschiedenen festen Fett abfiltrirt war; spec. Gew. 0,9195 bei 8°.

$$V = 1 + 0{,}000798\,t - 0{,}0000007726\,t^2 + 0{,}000000008274\,t^3 \quad (9^0{,}9 \text{ bis } 105^0{,}6)$$

Das Volum bei 0° = 10000 gesetzt, ist es bei:

10°	10079	40°	10312	70°	10549	100°	10803
20	10157	50	10390	80	10631	110	10894
30	10235	60	10469	90	10716	120	10989

Terpentinöl, gewöhnliches, nicht weiter gereinigtes, von 0,884 spec. Gew. bei 0°.

$$V = 1 + 0{,}0009003\,t + 0{,}0000019595\,t^2 - 0{,}0000000044998\,t^3 \quad (-9^0{,}3 \text{ bis } 105^0{,}6)$$

Das Volum bei 0° = 10000 gesetzt, ist es bei:

— 10°	9912	30°	10287	70°	10711	110°	11168
0	10000	40	10389	80	10823	120	11287
+ 10	10092	50	10494	90	10936		
20	10188	60	10601	100	11051		

Salpeters. Aethyl $C_4H_5NO_6$. Spec. Gew. 1,1123 bei 15°,5 oder 1,1322 bei 0°. Siedep. 86°,3 bei 728,4ᵐᵐ.

$$V = 1 = 0{,}0011290\,t + 0{,}0000047915\,t^2 - 0{,}000000018413\,t^3 \quad (8^0{,}9 \text{ bis } 71^0{,}6)$$

Nitrobenzol $C_{12}H_5NO_4$. Spec. Gew. 1,1866 bei 14°,4, od. 1,2002 bei 0°. Siedep. 219 bis 220° bei 729,4ᵐᵐ.

$$V = 1 + 0{,}0008263\,t + 0{,}00000052249\,t^2 + 0{,}0000000013779\,t^3 \quad (14{,}4 \text{ bis } 163{,}7)$$

Anilin $C_{12}H_7N$. Spec. Gew. 1,0251 bei 13°,7 oder 1,0361 bei 0°. Siedep. 184°,8 bei 737,2ᵐᵐ.

$$V = 1 + 0{,}0008173\,t + 0{,}00000091910\,t^2 + 0{,}0000000062784\,t^3 \quad (6^0{,}8 \text{ bis } 153{,}7)$$

Cyanmethyl (Acetonitril) C_4H_3N. Spec. Gew. 1,8191 bei 16°,0, oder 0,8347 bei 0°. Siedep. 70°,9 bis 72°,1.

$$V = 1 + 0{,}0012118\,t + 0{,}0000017780\,t^2 + 0{,}000000015322\,t^3 \quad (5^0{,}7 \text{ bis } 66^0{,}1)$$

Cyanphenyl (Benzonitril) $C_{14}H_5N$. Spec. Gew. 1,0084 bei 16°,8, oder 1,0230 bei 0°. Siedep. 190°,6 bei 733,4ᵐᵐ.

$$(V = 1 + 0{,}0009338\,t - 0{,}00000030722\,t^2 + 0{,}0000000057960\,t^3 \quad (10^0{,}1 \text{ bis } 169^0{,}0)$$

Senföl (Schwefelcyanallyl) $C_8H_5NS_2$. Spec. Gew. 1,0173 bei 10°,1, oder 1,0282 bei 0°. Siedep. 150°,7 bei 728,9^{mm}.

$V = 1 + 0{,}0010713t + 0{,}000000032701\,t^2 + 0{,}0000000073569\,t^3$ (10°1, bis 130°,9

Mit Hülfe dieser Ausdehnungscoefficienten, welche innerhalb der in Parenthesen angegebenen Temp. bestimmt worden sind, können nun die Volumina der genannten Flüssigkeiten für jede Temperatur und, was besonders hervorzuheben ist, ihre Ausdehnungen beim Siedepunkte berechnet werden. Da die spec. Gewichte umgekehrt wie die Volumina sich verhalten, so sind auch die ersteren mit vorstehenden Formeln gegeben, und somit können nun auch für Flüssigkeiten die Quotienten

$$Q = \frac{A}{S} \text{ die Atomvolume}$$

berechnet werden. Die oben angegebenen Bestimmungen der Ausdehnungen der Flüssigkeiten durch die Wärme sind von Kopp eben zu diesem Behufe ausgeführt worden und in den oben S. 461 unter 2) citirten Abhandlungen in dieser Beziehung besprochen. Im Laufe der Zeit, in der Kopp sich mit der Erforschung dieses Gegenstandes beschäftigte, erkannte derselbe aus den Resultaten der Versuche zuerst, dass bei den Flüssigkeiten gewisse Regelmässigkeiten statt haben, wovon die ersteren der oben citirten Abhandlungen Zeugniss ablegen. Kopp's spätere Abhandlungen führen bezüglich dieses allgemeinen Resultates den unwiderleglichen Beweis, schränken einige Anfangs zu allgemein gefasste Regeln ein und gehen dann tiefer auf den Zusammenhang dieser Regelmässigkeiten mit der Constitution der Körper ein.

Jedenfalls muss unter den Leistungen dieses Forschers die Entdeckung hervorgehoben werden, dass die Atomvolume mit der Gruppirung der Atome, namentlich mit der durch die Typen ausgedrückten rationellen Zusammensetzung der Körper in einem Zusammenhange stehen.

Diese Regelmässigkeiten zeigen sich nicht bei allen Temperaturen, allgemeiner nur bei den Siedepunkten, wo eben die Tension der Substanz dem Luftdrucke das Gleichgewicht hält und wahrscheinlich kehren sie bei solchen Temperaturen, wo die Dämpfe der verschiedenen Flüssigkeiten gleiche Spannkraft haben, wieder.

Solche bis jetzt nachgewiesene Regelmässigkeiten sind folgende:

1) Zeigt sich häufig, dass die Differenzen in den Atomvolumen beim Siedepunkte den Differenzen in der chem. Zusammensetzung proportional sind, namentlich stellt sich heraus, dass zwei um x.C_2H_2 verschiedene Formeln um x.22 verschiedene Atomvolume beim Siedepunkte haben.

2) Findet man bei der Vergleichung solcher Formeln von einem und demselben Typus angehörigen Körpern, von denen der eine gerade so viel Kohlenstoffatome mehr als Wasserstoffatome weniger enthält, wie der andere, was z. B. der Fall ist bei

Benzoesäure-Methyl $C_{16}H_8O_4$, Summa der Atome = 28
und Valeriansäure-Methyl $C_{12}H_{12}O_4$, Summa der Atome = 28

dass solche Körper gleiches Atomvolum haben. Die hier eben angeführten Körper sind beide Aetherarten vom einatomigen Wassertypus.

Da nun ihre Formeln dieselbe Anzahl Sauerstoffatome und diese auf gleiche Weise in ihrem Molecule vertheilt enthalten, so kann man bezüglich des Atomvolums vom Kohlenstoff und Wasserstoff schliessen, dass beide einander gleich sind.

3) Aus der Combination der beiden vorstehenden Sätze, nämlich daraus, dass die Gruppe C_2H_2 das Atomvolum $= 22$ hat, und dass C und H ein gleiches Atomvolum haben, ergiebt sich das Atomvolum des Kohlenstoffs und Wasserstoffs $= \frac{22}{4}$ oder $= 5{,}5$.

4) Das Atomvolum des Sauerstoffs ausserhalb der Klammer (typischer Sauerstoff) im Wasser, wenn man diesem die Formel $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ giebt, und in Verbindungen, die dem mit dieser Formel ausgedrückten Typus angehören, findet man, wenn man für C und H das Atomvolum 5,5 annimmt, wie folgt.

Man dividirt das Atomgewicht der Formel $H_2O_2 = 18$, durch das spec. Gewicht des Wassers beim Siedepunkte, das sich aus den Beobachtungen der Ausdehnung des Wassers durch die Wärme (s. oben S. 462) $= 0{,}9587$ ergiebt, und erhält als gefundenes Atomvolum die Zahl

$$Q = 18{,}8.$$

Berechnet man nun die Atomvolume von $H_2 = 2.5{,}5 = 11$ und subtrahirt diese Zahl von 18,8, so erhält man für das Atomvolum der beiden Sauerstoffatome O_2 ausserhalb der Klammer die Zahl 7,8 und folglich als Atomvolum des typischen Sauerstoffatoms $O = 3{,}9$.

5) Berechnet man nun ebenso die Atomvolume des Sauerstoffs für die Säuren aus der Formylsäurereihe, so findet man auch hier Uebereinstimmung, wenn man annimmt, der Sauerstoff nehme darin eben jene beiden verschiedenen Plätze ein, die ihm nach der Lehre von den Typen zukommen. Die Ameisensäure z. B. hat dieser Lehre zufolge die Formel

$$\text{Ameisensäure} = \left.\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

und führt also O_2 im Radicale und O_2 ausserhalb des Radicals. Dividirt man nun ihr Atomgewicht $= 46$ durch das spec. Gewicht, das sie beim Siedepunkte hat, so erhält man das gefundene Atomvolum $Q = 41{,}8$.

Zieht man hiervon die aus dem Vorstehenden bekannten Summen der Atomvolume von O_2 ausserhalb der Klammer und 2 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff $= 29{,}8$ ab, nämlich

$$\begin{array}{rr} \text{die Atomvolume } C_2 = & 11{,}0 \\ H_2 = & 11{,}0 \\ O_2 \text{ ausserhalb des Radicals} = & 7{,}8 \\ \hline & 29{,}8 \end{array}$$

$$\text{so erhält man} \quad \begin{array}{r} 41{,}8 \\ -\,29{,}8 \\ \hline 12{,}0 \end{array}$$

also die Zahl 12,0 für das Atomvolum von O_2, wenn diese beiden Sauerstoffatome im Radicale stehen, für O also die Zahl 6,0.

Bei Vergleichung einer grösseren Anzahl der auf ähnlichem Wege erhaltenen Zahlen fand Kopp, dass man im Mittel die Zahl 6,1 für das Atomvolum des Sauerstoffs, wenn er im Radicale steht, zu nehmen habe.

6) Auf ähnlichem Wege, wie es hiermit angedeutet worden ist, hat Kopp auch noch die Atomvolume von Stickstoff, Schwefel, Chlor berechnet. Die dabei erhaltenen Resultate sind in Folgendem mit dem Vorigen zusammengestellt. Es ist das Atomvolum

vom Kohlenstoffatome	C	= 5,5
„ Wasserstoffatome	H	= 5,5
„ typischen Sauerstoffatome	O	= 3,9
„ Sauerstoffatome im Radicale	O	= 6,1
„ Chloratome	Cl	= 22,8
„ Bromatome	Br	= 27,8
„ Iodatome	I	= 37,5

In Formeln, wo Brom und Chlor als gegenseitige Vertreter angesehen werden können, seien es Formeln organischer oder unorganischer Körper, nimmt das Atomvolum der Formel für einen Gehalt von x Br an der Stelle von x Cl um x.5 zu.

Was das Atomvolum des Schwefels anbetrifft, so muss man zunächst dreierlei unterscheiden. Der Schwefel steht in den durch Typen ausgedrückten Formeln

a) an der Stelle vom typischen O_2, so im Schwefelwasserstoffe $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$.

b) Im Radicale nicht als Vertreter von O, so in der schwefligen Säure $\left.\begin{matrix}S_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

c) Im Radicale als Vertreter von Sauerstoff, so z. B. theilweise im Schwefelkohlenstoffe $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_2S_2\end{matrix}\right\}S_4$. Das Atomvolum des Schwefelatoms ergab sich für die Fälle a und b = 11,3 und für den Fall c = 14,3.

Es scheint ferner, dass Phosphor, Silicium, Arsen dasselbe Atomvolum und ebenso Zinn und Titan ein gleiches Atomvolum haben. Es finden sich wenigstens annäherungsweise gleiche Atomvolume bei

$$PCl_3,\ SiCl_3,\ AsCl_3;$$
$$PBr_3,\ SiBr_3;$$
$$SnCl_2,\ TiCl_2.$$

Folgende Tabelle enthält die von Kopp durch Versuche bei stickstofffreien Körpern bestimmten Atomvolume verglichen mit denen, die sich nach den von ihm entworfenen Formeln berechnen.

Substanz.	Formel.	Atom-Gew.	Atomvolume bei dem Siedepunkte. berechnet.	beobachtet.	
Benzol	$C_{12}H_6$	78	99,0	96,0—99,7	bei 80⁰
Cymol	$C_{20}H_{14}$	134	187,0	183,5—185,2	„ 175
Naphthalin	$C_{20}H_8$	128	154,0	149,2	„ 218
Aldehyd	$C_4H_4O_2$	44	56,2	56,0—56,9	„ 21
Valeraldehyd	$C_{10}H_{10}O_2$	86	122,2	117,3—120,3	„ 101
Bittermandelöl	$C_{14}H_6O_2$	106	122,2	118,4	„ 179
Cuminol	$C_{20}H_{12}O_2$	148	188,2	189,2	„ 236
Butyl	$C_{16}H_{18}$	114	187,0	184,5—186,8	„ 108
Aceton	$C_6H_6O_2$	58	78,2	77,3—77,6	„ 56
Wasser	H_2O_2	18	18,8	18,8	„ 100
Holzgeist	$C_2H_4O_2$	32	40,8	41,9—42,2	„ 59
Weingeist	$C_4H_6O_2$	46	62,8	61,8—62,5	„ 78
Amylalkohol	$C_{10}H_{12}O_2$	88	128,8	123,6—124,4	„ 135
Phenol	$C_{12}H_6O_2$	94	106,8	103,6—104,0	„ 194
Benzylalkohol	$C_{14}H_8O_2$	108	128,8	123,7	„ 213
Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	46	42,0	40,9—41,8	„ 99
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	60	64,0	63,5—63,8	„ 118
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	74	86,0	85,4	„ 137
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	88	108,0	106,4—107,8	„ 156
Valeriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	102	130,0	130,2—131,2	„ 175
Benzoesäure	$C_{14}H_6O_4$	122	130,0	126,9	„ 253
Aether	$C_8H_{10}O_2$	74	106,8	105,6—106,4	„ 34
Wasserfreie Essigsäure	$C_8H_6O_6$	102	109,2	109,9—110,1	„ 138
Ameisens. Methyl	$C_4H_4O_4$	60	64,0	63,4	„ 36
Essigsaures Methyl	$C_6H_6O_4$	74	86,0	83,7—85,8	„ 55
Ameisens. Aethyl	$C_6H_6O_4$	74	86,0	84,9—85,7	„ 55
Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	88	108,0	107,4—107,8	„ 74
Butters. Methyl	$C_{10}H_{10}O_4$	102	130,0	125,7—127,3	„ 93
Propions. Aethyl	$C_{10}H_{10}O_4$	102	130,0	125,8	„ 93
Valerians. Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	116	152,0	148,7—149,6	„ 112
Butters. Aethyl	$C_{12}H_{12}O_4$	116	152,0	149,1—149,4	„ 112
Essigs. Butyl	$C_{12}H_{12}O_4$	116	152,0	149,3	„ 112
Ameisensaures Amyl	$C_{12}H_{12}O_4$	116	152,0	149,4—150,2	„ 112
Valerians. Aethyl	$C_{14}H_{14}O_4$	130	174,0	173,5—173,6	„ 131
Essigsaures Amyl	$C_{14}H_{14}O_4$	130	174,0	173,3—175,5	„ 131
Valerians. Amyl	$C_{20}H_{20}O_4$	172	240,0	244,1	„ 188
Benzoes. Methyl	$C_{16}H_8O_4$	136	152,0	148,5—150,3	„ 190
Benzoes. Aethyl	$C_{18}H_{10}O_4$	150	174,0	172,4—174,8	„ 209
Benzoes. Amyl	$C_{24}H_{16}O_4$	192	240,0	247,7	„ 266
Zimmtsaures Aethyl	$C_{22}H_{12}O_4$	176	207,0	211,3	„ 260
Saures salicyls. Methyl	$C_{16}H_8O_6$	152	159,8	156,2—157,0	„ 223
Kohlens. Aethyl	$C_{10}H_{10}O_6$	118	137,8	138,8—139,4	„ 126
Oxals. Methyl	$C_8H_6O_8$	118	117,0	116,3	„ 162
Oxals. Aethyl	$C_{12}H_{10}O_8$	146	161,0	166,8—167,1	„ 186

Substanz.	Formel.	Atom-Gew.	Atomvolume bei dem Siedepunkte.		
			berechnet.	beobachtet.	
Bernsteins. Aethyl	$C_{16}H_{14}O_8$	174	205,0	209,0	bei 217°
Mercaptan	$C_4H_6S_2$	62	77,6	76,0—76,1	„ 36
Amylmercaptan	$C_{10}H_{12}S_2$	104	143,6	140,1—140,5	„ 120
Schwefelmethyl	$C_4H_6S_2$	62	77,6	75,7	„ 41
Schwefeläthyl	$C_8H_{10}S_2$	90	121,6	120,5—121,5	„ 91
2 f.-Schwefelmethyl	$C_4H_6S_4$	94	100,2	100,6—100,7	„ 114
Schweflige Säure	S_2O_4	64	42,6	43,9	„ —8
Schwefligs. Aethyl	$C_8H_{10}S_2O_6$	138	149,4	148,8—149,5	„ 160
Schwefelkohlenstoff	C_2S_4	76		62,2—62,4	„ 47
Elayl, 2 f. gechlort	$C_4H_2Cl_2$	97	78,6	79,9	„ 37
Chlorkohlenstoff	C_4Cl_4	166	113,2	115,4	„ 123
Chlorelayl	$C_4H_4Cl_2$	99	89,6	85,8—86,4	„ 85
„ 1 f. gechlort	$C_4H_3Cl_3$	133,5	106,9	105,4—107,2	„ 115
„ 2 f. gechlort	$C_4H_2Cl_4$	168	124,2	120,7—121,4	„ 137
„ 3 f. gechlort	C_4HCl_5	202,5	141,5	143,0	„ 154
Chlorbutylen	$C_8H_8Cl_2$	127	133,6	129,5—133,7	„ 123
Chlormethyl,	$C_2H_2Cl_2$	85	67,6	64,5	„ 30,5
Chloroform	C_2HCl_3	119,5	84,9	84,8—85,7	„ 62
Chlorkohlenstoff	C_2Cl_4	154	102,2	104,3—107,0	„ 78
Chloräthyl	C_4H_5Cl	64,5	72,3	71,2—74,5	„ 11
„ 1 f. gechlort	$C_4H_4Cl_2$	99	89,6	86,9—89,9	„ 64
„ 2 f. gechlort	$C_4H_3Cl_3$	133,5	106,9	105,6—109,7	„ 75
Chloramyl	$C_{10}H_{11}Cl$	106,5	138,3	135,4—137,0	„ 102
Chloral	$C_4HCl_3O_2$	147,5	108,1	108,4—108,9	„ 96
Chloracetyl	$C_4H_3O_2Cl$	78,5	73,5	74,4—75,2	„ 55
Chlorbenzoyl	$C_{14}H_5O_2Cl$	140,5	139,5	134,2—137,8	„ 198
Brom	Br	80	27,8	27,0—28,7	„ 63
Brommethyl	C_2H_3Br	95	55,3	58,2	„ 13
Bromäthyl	C_4H_5Br	109	77,3	78,4	„ 41
Bromamyl	$C_{10}H_{11}Br$	151	143,3	149,2	„ 119
Bromelayl	$C_4H_4Br_2$	188	99,6	97,5—99,9	„ 130
Iodmethyl	C_2H_3I	142,1	65,0	65,4—68,3	„ 43
Iodäthyl	C_4H_5I	156,1	87,0	85,9—86,4	„ 71
Iodamyl	$C_{10}H_{11}I$	198,1	153,0	152,5—158,8	„ 147
Chlorschwefel	S_2Cl	67,5		45,7	„ 140
Chlorphosphor	PCl_3	137,5		93,9	„ 78
Bromphosphor	PBr_3	271,0		108,6	„ 175
Chlorsilicium	$SiCl_3$	127,8		91,6	„ 59
Bromsilicium	$SiBr_3$	261,3		108,2	„ 153
Chlorarsen	$AsCl_3$	181,5		94,8	„ 133
Chlorantimon	$SbCl_3$	235,5		100,7	„ 223
Bromantimon	$SbBr_3$	369		116,8	„ 275
Chlorzinn	$SnCl_2$	129		65,7	„ 115
Chlortitan	$TiCl_2$	96		63,0	„ 136

7) Der Stickstoff hat in den verschiedenen Verbindungen, die er eingeht, ein verschiedenes Atomvolum. So weit es sich bis jetzt nachweisen lässt, hat er mindestens drei verschiedene Atomvolume. Nach KOPP's Untersuchung findet sich wenigstens zwischen den gefundenen und berechneten Atomvolumen dann eine hinreichende Uebereinstimmung, wenn man annimmt, es habe

a) der Stickstoff N in den flüchtigen Basen beim Siedepunkte das Atomvolum $= 2{,}3$;

b) das Cyan NC_2 in den Cyanverbindungen das Atomvolum 28;

c) das Nitryl NO_4 in den Nitroverbindungen das Atomvolum 33.

8) Es ist bezüglich der Atomvolume von flüssigen Körpern noch hervorzuheben, dass man mehrere Gruppen von Flüssigkeiten aufstellen kann, welche beim Siedepunkte gleich grosse Räume erfüllen. Da nun die bei Weitem grössere Anzahl von Flüssigkeiten in Dampfform denselben Raum einnimmt, wie 2 Maass Wasserstoff, da namentlich Aldehyde, die Iod-, Brom-, Cyanverbindungen der Alkoholradicale, ferner die Alkohole und einfachen und zusammengesetzten Aether diese Condensation in Dampfform haben, so trifft es für solche Körper, die in flüssigem Zustande gleiche Räume erfüllen, natürlicher Weise auch meistens zu, dass sie in Dampfform wiederum ein gleiches Atomvolum haben. Einige solche Gruppen von Körpern hat KOPP in folgender Tabelle, welche stickstofffreie, wie stickstoffhaltige Verbindungen enthält (s. *Jahrb. 1856 S. 24*), gegeben:

Wasser	H_2O_2	18,8	Aethyläther	$C_8H_{10}O_2$	106,8
Ammoniak	H_3N	18,8	Butylalkohol	$C_8H_{10}O_2$	106,8
			Phenol	$C_{12}H_6O_2$	106,8
Brom	Br_2	55,6	Butylamin	$C_8H_{11}N$	106,8
Cyan	$(C_2N)_2$	56,0	Anilin	$C_{12}H_7N$	106,8
Aldehyd	$C_4H_4O_2$	56,2	Buttersäure	$C_8H_8O_4$	108,0
Cyanmethyl	C_4H_3N	55,5	Essigsaures Aethyl	$C_8H_8O_4$	108,0
Brommethyl	C_2H_3Br	55,3	Wasserfr. Essigsäure	$C_8H_6O_6$	109,2
			Chloral	$C_4HCl_3O_2$	108,1
Weingeist	$C_4H_6O_2$	62,8	2-f. gechlort. Chloräthyl	$C_4H_3Cl_3$	106,9
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	64,0			
Ameisens. Methyl	$C_4H_4O_4$	64,0			
Cyansaures Methyl	$C_4H_3NO_2$	63,3	1-f. gechl. Chlorelayl	$C_4H_3Cl_3$	106,9
Aethylamin	C_4H_7N	62,8	Bromphosphor	PBr_3	108,6
Schwefelkohlenst.	C_2S_4	62,3			
Iodmethyl	C_2H_3I	65,0	Valeraldehyd	$C_{10}H_{10}O_2$	122,2
Aceton	$C_6H_6O_2$	78,2	Cyanbutyl	$C_{10}H_9N$	121,5
Cyanäthyl	C_6H_5N	77,5	Bittermandelöl	$C_{14}H_6O_2$	122,2
Schwefelcyanmethyl	$C_4H_3NS_2$	78,1	Cyanphenyl	$C_{14}H_5N$	121,5
Schwefelmethyl	$C_4H_6S_2$	77,6	Schwefeläthyl	$C_8H_{10}S_2$	121,6

3) Beziehungen zwischen Atomgewicht und specifischem Gewichte der festen Körper.

Es sind auch bei festen Körpern unverkennbar Beziehungen zwischen ihren spec. Gewichten und Atomgewichten vorhanden, die sich für mehrere Gruppen sogleich herausstellen, sobald man bei ihnen, wie es oben bei den gasförmigen und flüssigen geschah, die Quotienten Q = A:S, das Atomvolum, berechnet.

Die Feststellung der spec. Gewichte fordert auch hier die Ermittelung der Ausdehnungen durch die Wärme, um die spec. Gewichte der verschiedenen festen Körper bei gleichen Temperaturen vergleichen zu können. Die Gesetze, nach denen diese Ausdehnungen erfolgen, lassen sich ebenso, wie bei Flüssigkeiten, nicht so präcis durch einfache Gleichungen ausdrücken, wie es bei den Gasen möglich ist. Auch die festen Körper haben nicht für alle Temperaturen einen und denselben Ausdehnungscoefficienten, sondern es ändern sich diese; für niedere Temperaturen berechnen sich die Ausdehnungen nach anderen Coefficienten als für die höheren.

Man hat bei festen Körpern die lineare Ausdehnung, die z. B. ein Stab in seiner Längsrichtung erfährt, von der cubischen, die z. B. das Volum eines Würfels derselben festen Materie räumlich erfährt, wenn seine Temperatur steigt, zu unterscheiden, ein Unterschied, der bei flüssigen und gasförmigen unwesentlich ist, weil man bei letzteren es fast immer nur mit der räumlichen Ausdehnung zu thun hat. Bei den festen Körpern dagegen ist es bald zweckmässiger, durch Bestimmung der Linearausdehnung bald durch Bestimmung der cubischen Ausdehnung die Ausdehnung durch die Wärme überhaupt zu ermitteln. Es ist nun leicht, zu zeigen, dass der Ausdehnungscoefficient α für Linearausdehnung nur mit 3 multiplicirt zu werden braucht, um den cubischen Ausdehnungscoefficienten a zu erhalten. Denn ist l ein Metallstab von 0^0 Temperatur, der sich für jeden Temperaturgrad um α seiner Länge ausdehnt, so ist seine Länge bei $t^0 = L$ gesetzt,

$$L = (1 + \alpha t)\, l$$

Die beiden Würfel, deren Kanten l und L sind, haben folglich die Volume l^3 und L^3. Nun aber ist

$$L^3 = (1 + \alpha t)^3 . l^3$$

Da nun $L^3 = l^3 (1 + 3\,\alpha t + 3\,\alpha^2\, t^2 + \alpha^3\, t^3)$ und α ein echter Bruch und immer sehr klein ist, so haben die Glieder, welche die zweite und dritte Potenz von α in vorstehender Formel enthalten, einen nur höchst geringen Antheil an der Herstellung des wahren Werthes von L^3, weshalb die Glieder, in welchen α^2 und α^3 erscheint, ganz vernachlässigt werden können, wodurch dann vorstehende Formel die einfache Gestalt

$$L^3 = (1 + 3\,\alpha t) l^3$$

erhält. L^3 aber wäre der Würfel (oder das Volum), in den ein Würfel, dessen Kante bei $0^0 = l$ war, übergeht, wenn seine Temperatur auf t^0 gestiegen und der Linearausdehnungscoefficient für 1 Centesimalgrad $= \alpha$ ist.

Die folgenden Linearausdehnungscoefficienten sind durch mikrometrische Messungen an Stäben bestimmt worden. Es sind hier die Werthe α für 1° Temperatur angegeben.

Zink	0,00002987
Blei	0,00002848
Zinn	0,00002173
Silber	0,00001909
Messing	0,00001890
Kupfer	0,00001722
Gold	0,00001466
Eisendraht	0,00001235
Gewöhnliches Glas	0,00000861
Platin	0,00000857
Flintglas	0,00000812

Folgende cubische Ausdehnungen sind durch Bestimmung des spec. Gewichtes ermittelt worden. Es sind die Werthe a für 1° Temperatur:

Substanz.	Räumliche Ausdehnung für 1°.	Substanz.	Räumliche Ausdehnung für 1°.
Kupfer	0,000051	Magneteisen	0,000029
Blei	0,000089	Flussspath	0,000062
Zinn	0,000069	Arragonit	0,000065
Eisen	0,000037	Kalkspath	0,000018
Zink	0,000089	Bitterspath	0,000035
Cadmium	0,000094	Eisenspath	0,000035
Wismuth	0,000040	Schwerspath	0,000058
Antimon	0,000033	Cölestin	0,000061
Schwefel	0,000183	Quarz	0,000042
Bleiglanz	0,000068		0,000039
Zinkblende	0,000036	Orthoklas	0,000026
Eisenkies	0,000034		0,000017
Rutil	0,000032	Weiches Natronglas	0,000026
Zinnstein	0,000016	Andere Sorte	0,000024
Eisenglanz	0,000040	Hartes Kaliglas	0,000021

Mit Hülfe dieser Werthe kann das Volum V_t, das ein Körper bei t° einnimmt, wenn er bei 0° das Volum V_o hatte leicht berechnet werden.

Es ist, wenn der Coefficient der cubischen Ausdehnung für 1 Grad Temperatur = a gesetzt wird

$$V_t = V_o\,(1 + a\,t)$$

oder

$$V_t = V_o\,(1 + 3\,\alpha\,t).$$

Man hat ferner:

$$V_o = \frac{V_t}{1 + at},$$

Die spec. Gewichte, welche bei der praktischen Ausführung ihrer Ermittelung bei der gerade herrschenden Temperatur gewonnen werden müssen, lassen sich, wo die Ausdehnungscoefficienten bekannt sind, mittels vorstehender Gleichungen auf die Normaltemperatur von 0° berechnen.

Bei den festen Körpern kommen aber noch andere Umstände ins Spiel, deren Einflüsse sich numerisch noch nicht alle ausdrücken lassen, aus denen folglich auch die erforderlichen Correctionen zur Gewinnung sehr genauer spec. Gewichte noch nicht abgeleitet werden können. Die spec. Gewichte von festen Körpern findet man verschieden, je nachdem man sie mehr oder weniger fein vertheilt, und im amorphen oder krystallinischen Aggregatzustande zur Bestimmung des spec. Gewichts anwendet. Condensationen von Luft oder Gasen, welche unter verschiedenen Umständen mehr oder weniger stattzuhaben scheinen, machen das spec. Gewicht schwankend. Bei alledem lassen sich mit den gewissermaassen rohen Zahlen, welche die bisher bei der Bestimmung der spec. Gewichte fester Körper gewonnenen Data sind, doch einige bestimmte Beziehungen zwischen Atomgewicht und spec. Gewicht nachweisen. (Vergl. Kopp's Zusammenstellung einiger Arbeiten über Regelmässigkeiten in den spec. Gew. etc. *Journ. f. prakt. Chem. Bd. 34. S. 1—43. 1845*).

Es folgt hier zunächst eine Zusammenstellung der spec. Gewichte aller Elemente, so weit diese bestimmt worden sind:

Specifisches Gewicht der gasförmigen Elemente.

Bezogen auf Wasserstoff = 1.		Bezogen auf Luft = 1.	
Wasserstoff	1	Wasserstoff	0,0693
Sauerstoff	16	Sauerstoff	1,1093
Stickstoff	14	Stickstoff	0,9706
Chlor	35,5	Chlor	2,4543
Fluor	(?)	Fluor	(?)

Specifische Gewichte der flüssigen und festen Elemente,

die Dichte des Wassers = 1 gesetzt.

Aluminium	2,6	Didym	(?)
Antimon	6,7	Eisen	7,78.7,79
Arsen	5,6	Erbium	(?)
Blei	11,35	Gold, gemünzt	19,33
Bor	2,68	„ geschmolzen	19,25
Brom	2,98	Iod	4,948
Cadmium	8,6	Iridium	18,60
Calcium	1,577	Kalium	0,865
Cer	(?)	Kiesel (graphitartig)	2,49
Chrom	5,9	Kobalt	8,88

Kupfer, gehämmert	8,88
„ gegossen	7,79
„ Draht	8,78
Kohle, Diamant	3,50
„ Graphit	2,14
„ amorphe	1,57
Lanthan	(?)
Lithium	0,5936
Magnesium	1,743
Mangan	6,85—8,01
Molybdän	7,5—8,62
Natrium	0,97223
Nickel	8,38.8,6.8,9
Niobium	(?)
Osmium	7,0
Palladium	11,30
Phosphor, durchscheinender nach Böttger	2,089
„ weisser (Pelouze)	1,515
„ rother Schrötter's (bei 10°)	1,964
„ bei 45° geschmolzener	1,88
„ nach Schrötter fester gewöhnlicher	1,88
Platin, gemünzt	22,10
„ gewalzt	22,07
„ geschmolzen	20,86
„ Draht	19,27

Quecksilber n. Kopp	13,595
„ bei 26° n. Kupfer	13,535
„ bei 4° n. Kupfer	13,5886
„ bei 10° n. Biddle	13,613
Rhodium	11,00
Ruthenium	8,6
Selen	4,3
Schwefel, gediegener	2,033
„ „	2,050
„ „	2,06
„ aus Schwefelkohlenstoff krystallisirter	2,0454
„ schiefrhomb.	1,982
„ amorpher	1,957
„ „ bis	1,980
Silber	10,5
Strontium	2,524
Tantal	10,08.10,07
Trb. Ti. Th	(?)
Tellur	6,24
Uran	7,31
Vanadium, krystallin, pulverig	3,64
Wismuth	9,799
Wolfram	17,2.17,6
Yttrium	(?)
Zink	6,88.7,19
Zinn	7,29
Zirkonium	4,35

In folgender Tabelle sind die Quotienten A:S im Allgemeinen für feste Körper berechnet.

	Atomgewicht = A.	Spec. Gew. = S.	Atomvolum $= \frac{A}{S}$.
Aluminium	13,7	2,6	5
Antimon	128	6,7	19
Arsen	75	5,7	13
Blei	103,7	11,35	9
Bor	10,9	2,68	4
Brom	80,0	3,06	25
Cadmium	55,8	8,6	6
Calcium	20	1,58	12,5
Chlor, flüssiges	35,5	1,38	25
Chrom	26,8	5,9	4,5

	Atomgewicht = A.	Spec. Gew. = S.	Atomvolum = $\frac{A}{S}$.
Eisen	28	7,78	3,6
Gold	197	19,25	10
Iod	127	4,948	25,6
Iridium	98,7	18,6	5
Kalium	39,2	0,865	45
Kiesel	22,2	2,49	9
Kobalt	29,5	8,9	3,3
Kupfer	31,7	8,78	3,6
Kohle, Diamant	6	3,50	1,7
„ Graphit	6	2,14	2,8
„ amorphe	6	1,57	3,8
Lithium	6,5	0,59	11
Magnesium	12	1,74	6,9
Mangan	27,5	8,01	3,4
Molybdän	46	8,68	5
Natrium	23,2	0,97	25
Nickel	29,5	8,6	3,4
Osmium	99,4	7,0	14,2
Palladium	53,3	11,3	4,7
Phosphor nach Böttger	31	2,0	15,5
„ weisser nach Pelouze	31	1,5	20,6
„ rother nach Schrötter	31	1,964	15
„ geschmolzner	31	1,88	16
„ fester nach Schrötter	31	1,84	16
Platin	98,7	21,0	4
Quecksilber	100	13,5	7,4
Rhodium	52,1	11,0	4,7
Ruthenium	52,1	8,6	6
Selen	39,7	4,3	8
Schwefel, rhomb. 2,03	16	2,0	8,08
„ schief rhombischer 1,982	16	1,98	8,1
„ amorph. 1,95	16	1,96	
Silber 10	108	10,5	10
Strontium	43,8	2,54	17
Tantal	68,8	10,0	6,8
Tellur	64,2	6,24	12,8
Uran	60	7,31	
Vanadium	68,7	3,64	19
Wismuth	208	9,79	21
Wolfram	92	17,5	5

	Atomgewicht. $= A.$	Spec. Gew. $= S.$	Atomvolum. $= \frac{A}{S}.$
Zink	32,5	7,0	4,6
Zinn	59	7,29	8
Zirkonium	22,4	4,35	5

Man erkennt aus vorstehender Tabelle, dass einige Reihen von Elementen, welche in ihren chemischen Eigenschaften einander ähnlich sind, ein gleiches Atomvolum haben. So ist

Q = 25 für Chlor, Iod und Brom.

Q = 3,5 ungefähr für Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel.

Q = 4,5 bis 5 ungefähr für Iridium, Platin, Palladium, Rhodium.

Q = 5 bei Molybdän und Wolfram.

Q = 10 bei Gold und Silber.

Q = 13 bis 22 bei Arsen, Phosphor, Antimon, Wismuth und Vanadin.

Beachtenswerth ist bei festen Körpern noch der Umstand, dass das Atomvolum Q auch in einem gewissen Zusammenhange mit der Krystallform steht. Es zeigt sich nicht selten, dass isomorphe Körper gleiches Atomvolum haben. So haben die folgenden isomorphen regulär krystallisirenden Verbindungen der Spinellreihe, obschon die Atomgewichte und spec. Gewichte derselben, unter einander verglichen, sehr von einander abweichen, doch ein fast gleiches Atomvolum von 20—24.

	Atomgewicht. A.	Spec. Gew. S.	$\frac{A}{S}.$
FeO,Fe_2O_3	116,0	5,09	22,8
ZnO,Fe_2O_3	120,6	5,13	23,5
ZnO,Cr_2O_3	118,0	5,31	22,2
MgO,Cr_2O_3	97,4	4,87	20,0
ZnO,Al_2O_3	92,0	4,58	20,1
MgO,Al_2O_3	71,4	3,45	20,7

Bei Körpern, welche in anderen Systemen als dem regulären krystallisiren, zeigt es sich häufig, dass isomorphe Körper nicht ganz genau dieselbe Gestalt haben, sondern nur eine sehr ähnliche. Wo solche geringe Verschiedenheiten vorhanden sind, betrachtet man die Körper immer noch als isomorphe. Dabei zeigt sich dann, dass die Atomvolume um so mehr sich der Gleichheit nähern, je mehr dies unter den entsprechenden Neigungswinkeln der Flächen ihrer Krystalle der Fall ist. So sind kohlens. Baryt, Strontian, Bleioxyd und Arragonit, welche alle in geradrhombischen Formen krystallisiren, annäherungsweise isomorph, unter ihnen stimmen die Formen des kohlens. Bleioxyds nud kohlens. Strontians am meisten überein und ebenso ist es auch mit den Atomvolumen. Man hat nämlich für

Q = 20,5 bei kohlens. Strontian,

Q = 20,7 bei kohlens. Blei,

Q = 17,1 dagegen beim Arragonit.

Dana hat vor einigen Jahren darauf hingewiesen, dass auch noch bei solchen Körpern, die streng genommen nicht mehr isomorphe ge-

nannt werden sollten, nämlich bei solchen, die annäherungsweise dieselbe Krystallform, aber nicht mehr eine analoge atomistische Zusammensetzung haben, noch eine Uebereinstimmung im Atomvolum zeigen, wenn man das Atomvolum der Verbindung durch die Anzahl der darin enthaltenen Elementaratome dividirt.

Das so erhaltene Atomvolum (das reducirte oder mittlere Atomvolum) zeigt sich nun bei mehreren Mineralien von annähernd gleicher Krystallform und sehr verschiedener Zusammensetzung übereinstimmend. So z. B. haben fast gleiche reducirte Atomvolume Chrysolit, Serpentin, Bittersalz, Villarsit und Pikrosmin. Dasselbe findet man bei einer anderen Gruppe, nämlich dem Quartz, dem Glaubersalze, Chabasit, Borax, Pyroxen; und ebenso verhält es sich mit den reducirten Atomvolumen der verschiedenen Feldspathe und anderer Mineralien.

Nicht selten zeigt sich bei festen Körpern endlich auch die Regelmässigkeit, dass bei analogen Verbindungen einer gleichen Differenz in der atomistischen Zusammensetzung oder den Atomgewichten eine gleiche Differenz im Atomvolume entspricht. So z. B. hat man für salpeters. Bleioxyd und salpeters. Silberoxyd einerseits und Blei und Silber andererseits

	Atomgewicht.	Spec. Gew.	Q.	Differenz.
Pb,NO_6	165	4,40	37,7	28,5
Pb	103	11,33	9,2	
Ag,NO_6	170	4,37	38,9	28,7
Ag	108	10,57	10,2	

in beiden salpeters. Salzen nimmt also, indem das Atomgewicht des Blei's und Silbers um die Gruppe NO_6 zunimmt, das Atomvolum Q um ungefähr 28,5 Einheiten zu. Aehnliche Erscheinungen lassen sich bei mehreren Oxyden nachweisen. So nehmen die Metalle Blei, Cadmium, Kupfer, Zink, indem sie in Monoxyde übergehen und also gegen jedes Aeq. Metall ein Aeq. O = 8 aufnehmen, im Atomvolum um circa 2,6 zu. Man hat nämlich:

	Atomgewicht. A.	Spec. Gew. S.	Atomvolum. $\frac{A}{S}$.	Differenz.
ZnO	40,6	5,65	7,2	2,6
Zn	32,6	7,13	4,6	
CdO	64	7,00	9,1	2,6
Cd	56	8,60	6,5	
PbO	111	9,36	11,9	2,7
Pb	103	11,33	9,2	
CuO	39,7	6,43	6,2	2,6
Cu	31,7	8,93	3,6	
Fe_2O_3	80	5,22	15,3	3. 2,7
Fe_2	56	7,80	7,2	

XII. CAPITEL.

Die Methoden der Chemie, welche in den ersten zehn Capiteln abgehandelt wurden, haben eine grosse Anzahl von chemischen Verbindungen zu Tage gefördert, deren Constitution sich durch Aufstellung mehrerer Reihen von Radicalen und Einfügung dieser letzteren in ein als Leitfaden angenommenes Typensystem in rationellen Formeln ausdrücken lässt.

Der Lehre von den Typen liegen Hypothesen zu Grunde, deren Richtigkeit sich nicht durch einen Vernunftschluss beweisen lässt. Indessen ist die Uebereinstimmung der Folgerungen, welche sich aus dieser Lehre ableiten, mit den Thatsachen, auf die man selbst bei der Untersuchung neuer Körper stösst, so gross, dass wir die Ueberzeugung hegen dürfen, sie laufen der Wahrheit, falls sie nicht damit zusammen fallen, doch bis zu einem gewissen Grade parallel.

Es darf aber dabei nicht verschwiegen werden, dass eine grosse Anzahl von chemischen Verbindungen, deren empirische Formeln richtig bestimmt vorliegen, dem angenommenen Systeme sich bis jetzt nicht fügen, und es soll nun in diesem Capitel noch einiger solcher Gruppen von chemischen Verbindungen gedacht werden. Es ist indessen nicht die Absicht, hierbei nach Vollständigkeit zu streben und etwa alle chemischen Verbindungen dieser Kategorie aufzuzählen, denn von allen denjenigen Körpern noch unbekannter Consitution, welche einen bestimmt ausgesprochenen chemischen Charakter haben, die Natur eines Alkohols oder Aethers, einer Base oder Säure deutlich erkennen lassen, kann man die Voraussetzung, dass ihre rationellen Formeln in ihren äussersten Umrissen durch die S. 17 entwickelte Typenreihe bereits skizzirt seien, mit einigem Rechte gelten lassen.

Es soll in dem Folgenden daher nur von einigen solchen Gruppen jener Kategorie die Rede sein, welche an einzelnen Gliedern und Modificationen sehr reich sind, auf deren Untersuchung im Ganzen bisher ein grosser Fleiss verwandt worden ist und denen der Chemiker bei der Untersuchung von Producten des Pflanzen- und Thierorganismus sehr gewöhnlich begegnet.

Wir wenden uns zunächst zu einer Gruppe von Kohlenwasserstoffen, Producten des Pflanzenreichs, die in sofern ein gewisses Interesse hat, als ihre Zusammensetzung bereits zuverlässig bekannt ist, ihre Eigenschaften aber so verschieden von den in den ersten zehn Capiteln besprochenen Kohlenwasserstoffen sind, dass dieselben mit diesen durchaus nicht in eine Kategorie gebracht werden können. Alle die früher erwähnten Kohlenwasserstoffe liessen sich als Radicale, Hydrüre oder Aether vom Wasserstofftypus darstellen, ohne dass die aus einer solchen ihnen zugeschriebenen Constitution abgeleiteten Folgerungen geradezu zu Widersprüchen mit den Thatsachen führten. Dagegen kennen wir eine Anzahl von in ihren Eigenschaften sehr verschiedenen Kohlenwasserstoffen, welche alle eine gleiche Zusammensetzung haben und sich weder als Radicale betrachten, noch einem bestimmten Typus unterordnen lassen. Es sind dieses die sogenannten Camphene oder

I. Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{20}H_{16}$.

Diese Körper gehören alle zu der Klasse der sogenannten ätherischen Oele, sie sind Producte der verschiedenen Pflanzenorgane.

Bei ganz gleicher procentischer Zusammensetzung unterscheiden sich dieselben unter einander schon ganz auffallend durch den Geruch, den sie haben, und den sie den Pflanzenorganen, in welchen sie erzeugt werden, oder den Secreten, von denen sie einen Gemengtheil ausmachen, ertheilen. Man gewinnt sie meistens durch Destillation der Pflanzenorgane, in denen sie enthalten sind, mit Wasser, in einigen Fällen auch durch mechanische Mittel, Auspressen, auch durch Maceriren derselben mit Wasser und Sammeln des Oels.

Gewöhnlich bestehen die auf dem einen oder dem anderen Wege gewonnenen Oele in Gemengen verschiedener sauerstoffhaltiger Oele, (z. B. Aldehyde) mit sauerstofffreien Oelen. Unter den letzteren müssen äusserst mannigfaltige Isomerien möglich sein, denn abgesehen davon, dass sich viele derselben durch ihren Geruch schon charakterisiren, erleiden sie häufig durch Berührung mit anderen stark reagirenden Körpern, wie Kali einerseits und Schwefelsäure andererseits, ferner durch höhere Temperatur und, wie es scheint, auch durch ihnen beigemengte organische Stoffe Molecularveränderungen, welche sich bei den Prüfungen ihres Rotationsvermögens, nicht selten auch schon in ihrem Geruche zu erkennen geben. Auch besitzen die Oele, die man nach ihrer Abstammung mit einem bestimmten Namen belegt, nicht immer genau denselben Geruch, er ändert sich schon mit der Spielart der Pflanzenspecies, und wie es scheint produciren häufig auch Pflanzen derselben Species zu verschiedenen Perioden ihrer Vegetation Oele von verschiedenem Geruche.

Mehr oder weniger genau untersucht sind folgende Camphene:

Terpentinöl (durch Destillation der Harze von Pinusarten gewonnen),
Basilicumöl (Kraut von Ocymum Basilicum),
Bergamottöl (Fruchtschale von Citrus Limetta),
Athamantaöl (Blätter von Athamanta Oreoselinum),

Flüssiger Borneokampher (Secret von Dryobalanops Camphora),
Birkentheeröl (aus dem Birkentheer),
Anthemisöl (Blüthen von Anthemis nobilis),
Kautschuktheeröl (aus dem Kautschuktheer),
Kümmelöl (Same von Carum Carvi),
Citronenöl (Fruchtschale von Citrus medica),
Copaivaöl (Destillat vom Copaivabalsam),
Corianderöl (Same v. Coriandrum sativum),
Cubebenöl (Früchte von Piper Cubeba),
Pfefferöl (Früchte von Piper nigrum),
Elemiöl (Destillat vom Elemiharze),
Gaultherilen (Gemengtheil vom Gaultheriaöl),
Wacholderöl (Früchte von Iuniperus communis),
Sadebaumöl (Kraut vom Iuniperus Sabina),
Ingweröl (Oel der Wurzel von Zingiber officinale),
Nelkenöl (Knospen von Caryophyllus aromaticus),
Hopfenöl (Oel der Zapfen von Humulus Lupulus),
Imperatoriaöl (Wurzel von Imperatoria Ostruthium),
Lorbeeröl (von einer Ocoteaart in Guyana),
Neroliöl (Blüthen von Citrusarten),
Petersilienöl (Same von Apium Petrosilinum),
Toluöl (Destillationsproduct des Tolubalsams),
Valerianaöl (Wurzel von Valeriana officinalis).

Zu dieser schon an und für sich nicht unbedeutenden Anzahl von Oelen, welche alle ein und dieselbe procentische durch die Formel ausdrückbare Zusammensetzung haben, kommen nun noch zahlreiche Modificationen, welche, wie schon oben vorausgeschickt worden, durch Einwirkung verschiedener Agentien auf vorstehende Kohlenwasserstoffe entstehen.

Was ihre Constitution und die vielen Isomerien, die hier vorkommen, anbetrifft, so lässt sich wohl eine Idee darüber, wie diese zu Stande kommen mögen, angeben. Man sieht wenigstens leicht ein, dass die Formel $C_{10}H_8$ oder $C_{20}H_{16}$ sich auf mannigfaltige Weise aus Kohlenwasserstoffen der Methyl-, Methylen-, Protyl- und Protylenreihe herstellen lässt, z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_2H\\C_8H_7\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}(C_2H)_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}(C_2H)_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}(C_2H)_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}(C_2H)_4\\C_{12}H_{12}\end{matrix}\right\}\text{ etc.}$$

Alle diese Formeln würden jene Körper als Aetherarten vom Wasserstofftypus darstellen, wir haben aber bis jetzt keine Methoden, um diese Oele zu spalten oder dergestalt zu transforniren, dass eine Vermuthung, wie sie über ihre Constitution mit diesen Formeln ausgesprochen ist, weiteren Werth hätte. Unter den Behandlungen, denen man die Camphene unterworfen hat, verdienen folgende notirt zu werden.

1) Die Behandlung der Camphene mit trocknem Salzsäuregas, Iodwasserstoff und Bromwasserstoff.

Die meisten Camphene absorbiren diese Säuren, namentlich die Salzsäure, und es entstehen dabei sehr häufig bestimmte Verbindungen des

Oels mit jenen Wasserstoffsäuren (Chlorhydrate, Iodhydrate, Brombydrate der Camphene).

Die erste Verbindung der Art wurde 1804 von Kindt in Eutin entdeckt und mit dem Namen künstlicher Kampher belegt. Sie bildet sich bald allein, bald mit einer flüssigen Verbindung von derselben Zusammensetzung, wenn man Salzsäuregas in Terpentinöl leitet. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$,HCl. Man hat ferner ähnliche Verbindungen von den Formeln

Zweifach salzsaure Camphene $C_{20}H_{16}$, 2 HCl
Halbsalzsaure Camphene $2 . (C_{20}H_{16}) + HCl$

dargestellt.

2) Chloriren, Iodiren, Bromiren. Hierdurch hat man Substitutionsproducte von Camphenen gewonnen, welche an der Stelle einer gewissen Anzahl der Wasserstoffatome des Kamphers Chlor, Iod und Brom enthalten. So z. B. vom Terpentinöl folgende Verbindungen:

$$C_{20}(H_{12}Cl_4)$$
$$C_{20}(H_{12}Br_4).$$

Lässt man Brom nach und nach auf Camphene einwirken, so bilden sich, wie es scheint, nicht gebromte Substitutionsproducte, sondern Verbindungen der Camphene mit Brom, ohne dass Wasserstoff in Form von Bromwasserstoff austritt.

3) Oxydiren. Oxydationsmittel verwandeln die Camphene bisweilen in bestimmte Säuren, häufig in Harze, in einigen besonderen Fällen veranlassen sie das Oel zu einer Aufnahme von Wasser. Die natürlichen Harze, einige derselben wenigstens, scheinen eben Oxydationsproducte von Camphenen zu sein. Das Terpentinharz z. B. hat die Zusammensetzung $C_{40}H_{30}O_4 = 2 . C_{20}H_{16} + O_6 - H_2O_2$, so dass sich die Bildung derselben aus Terpentinöl durch eine Oxydation und Ausscheidung von Wasser erklären lässt.

Auch beim Erhitzen mit leichter reducirbaren Metalloxyden oxydiren sich die Camphene. So z. B. wenn Terpentinöl mit Massicot erhitzt wird, wobei es sich in eine Säure (vielleicht $C_{18}H_{14}O_{10}$) verwandelt.

Conc. Salpetersäure wirkt meist sehr heftig auf die Camphene ein. Verdünnte Salpetersäure wandelt z. B. das Terpentinöl in Oxalsäure und ein gelbes Harz um, während aus dem Stickstoffe der Salpetersäure Ammoniak gebildet wird.

Das Terpentinöl verbindet sich mit Wasser in mehreren Proportionen zu sogenannten Hydraten. Wiggers entdeckte das erste derselben. Man erhält es, wenn man ein Gemenge von Terpentinöl, Alkohol und Salpetersäure längere Zeit sich selbst überlässt. Nach Deville am leichtesten bei Anwendung von 4 Litern Terpentinöl, 3 Litern Alkohol von 36° und 1 Liter Salpetersäure, die man monatelang auf einander, nach List am besten im Sonnenlichte, einwirken lässt. Das auf diesem Wege entstehende Hydrat ist

das Terpin $C_{20}H_{16}$, 4 HO + 2 HO (krystallisirt). Aus diesem erhält man durch Trocknen das Terpentinölhydrat $C_{20}H_{16}$, 4 HO, und wenn man die Lösung der Krystalle des ersteren in heissem Wasser mit

etwas Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt und destillirt, das Terpinol $C_{20}H_{16},HO$ (List).

Terpentinöl über Wasser verbreitet und in Sauerstoffgas dem Sonnenlichte ausgesetzt, verwandelt sich in ein festes krystallisirendes Terpentinölhydrat $C_{20}H_{16}O_2 + 2HO$ (das darin enthaltene Oxyd $C_{20}H_{16}O_2$ hat dieselbe Formel, wie der Kampher).

Eine zweite Gruppe von sehr verbreiteten Körpern, welche gleichfalls Producte der verschiedensten Pflanzenorgane sind, bilden

II. Die Harze.

Die Harze entstehen wahrscheinlich aus den ätherischen Oelen, welche von den Pflanzen erzeugt werden, indem diese durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden. Sie sind zum Theil flüssig und werden in diesem Falle gewöhnlich Balsame genannt, zum Theil fest. Die flüssigen sind Lösungen von festen Harzen in flüchtigen Oelen und mögen häufig Uebergangsformen des ätherischen Oels in das Harz sein, das aus demselben entsteht, wenn die Oxydation ganz vollständig vor sich gehen würde. Alle Harze sind in Wasser unlöslich, die Producte aber, welche man im Allgemeinen Harze nennt, sind häufig Gemenge von dem eigentlichen Harze mit in Wasser löslichen Körpern und werden in diesem Falle auch wohl Gummiharze genannt.

Einige Harze kann man künstlich durch Oxydation ätherischer Oele erzeugen. Terpentinöl, Cubebenöl, Citronenöl, Nelkenöl gehen in Harze über, wenn man sie mit verdünnter Salpetersäure oxydirt.

Mehrere Harze lösen sich in Kali- und Natronlauge auf und bilden damit eine Art Seife, sogenannte Harzseife, diese lassen sich mittels der Lösungen anderer Metalloxydsalze zersetzen, und somit kann man von diesen Harzen eine Reihe salzähnlicher Verbindungen darstellen. Die Lösungen dieser negativen Harze röthen Lackmus (Unverdorben). Andere Harze (positive Harze) verbinden sich nicht mit den Alkalien und anderen Metalloxyden. Mehr oder weniger vollständig analysirt sind folgende Harze, Gummiharze, fossille Harze und Balsame.

Aloe	Elemi
Ammoniakharz	Euphorbium
Anime	Galbanum
Antiarharz	Guajak
Asafoetida	Gummigutt
Asphalte	Guttapercha
Bdellium	Jalappaharz
Benzoe	Kautschuk
Bernstein	Mastix
Birkenharz	Maynasharz
Ceradiaharz	Meccabalsam
Copaivabalsam	Myrrha
Copal	Olivenharz
Drachenblut	Opopanax

Ozokerit	Storax
Perubalsam	Terpentin
Sagapen	Tolubalsam
Sandarak	Weihrauch
Scammonium	Xanthorrhoeaharz
Schellack	

Alle diese sind stickstofflose sauerstoffhaltige Körper.

Zur Behandlung der Harze fehlt es bis jetzt ganz und gar an eigentlichen Methoden. Was man dabei erreicht hat, geschah meistens auf folgenden Wegen.

1) Behandlung der Harze mit möglichst vielen verschiedenen Lösungsmitteln. Man zieht dieselben mit Wasser aus, um Gummiarten und andere in Wasser lösliche Körper zu entfernen.

Den Rückstand und ebenso alle eigentlichen Harze, die keinen in Wasser löslichen Bestandtheil enthalten, behandelt man successive mit schwachem Weingeist, stärkerem Weingeist, absolutem Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Terpentinöl, Steinöl, Benzol und anderen ätherischen Oelen.

Das Kautschuk löst sich am besten in einem Gemenge von 6 bis 8 Th. absolutem Alkohol und 100 Th. Schwefelkohlenstoff, unvollkommen in Terpentinöl. Wasserfreier Aether löst circa 66 Proc. In einem Gemische von 6 Vol. Aether und 1 Vol. Alkohol quillt das Kautschuk stark auf.

Die Guttapercha löst sich in Benzol, Terpentinöl in der Hitze auf, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Von den übrigen Harzen lösen sich bei Weitem die meisten in absolutem Alkohol und in Aether oder ätherischen Oelen. Mehrere aber erst nachdem sie durch Schmelzen eine Veränderung erlitten haben, so der Bernstein, der Copal, und durch successive Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln gelingt es häufig, ein natürliches Harz in mehrere verschiedene zu zerlegen.

Der Schellack z. B. enthält nach Unverdorben mindestens 5 verschiedene Harze, die man durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln von einander trennen kann. Eins ist löslich in Alkohol und in Aether. Ein zweites löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Ein drittes in kaltem Alkohol wenig löslich. Ein viertes krystallisirbar. Das fünfte, in Alkohol und Aether lösliche ist unlöslich in Steinöl.

Das Colophonium enthält nach Unverdorben zwei verschiedene negative Harze, die er unter den Benennungen Sylvinsäure und Pininsäure von einander unterschied. Das saure Harz, das von Natur im Terpentin von Pinus maritima, woraus das Colophonium bereitet wird, enthalten ist, zeigt einige Unterschiede von den beiden im Colophonium enthaltenen Säuren und wurde von Laurent Pimarsäure benannt; sie haben alle drei die Zusammensetzung $C_{40}H_{30}O_4$.

2) Ausfällen der Lösung des Harzes in Alkohol durch Metallsalze. Dieses Verfahren kann bisweilen zur Trennung negativer Harze von neutralen dienen. Die Lösung des essigsauren Kupfers eignet

sich zu diesem Zwecke. Zieht man z. B. Colophonium mit kaltem Alkohol von 70 Proc. aus, so fällt die Lösung von essigsaurem Kupfer aus jenem Auszuge Pininsäure, während neutrales Harz in Lösung bleibt.

3) Kochen der Harze mit wässrigen und alkoholischen Lösungen der Alkalien. Mehrere Harze verwandeln sich beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge in seifenartige Verbindungen, deren Lösungen mit den Salzen der Erdmetalle und schweren Metalle Niederschläge geben.

Einige Harze binden dabei ähnlich, wie es bei einem Fette, das verseift wird, der Fall ist, Wasser und verwandeln sich dadurch in eine bestimmte Säure. Indessen geschieht diese Wasseraufnahme hier, ohne dass aus der Zusammensetzung des Harzes irgend ein Radical austritt. So verwandelt sich nach Mayer das reine Jalappenharz, Convolvulin durch Aufnahme von 3 At. Wasser in Convolvulinsäure, wenn man es mit Kali-, Ammoniak- oder Barytlösung behandelt.

4) Erhitzen mit Salpetersäure. Die Harze werden von Salpetersäure alle angegriffen. Indessen ist die Wirkung bei den verschiedenen Harzen durchaus verschieden.

Colophonium z. B. wird erst nach sehr lange fortgesetztem Kochen in Azomarsäure und Terebinsäure verwandelt.

Das Xanthorrhoeaharz dagegen wird leicht von der Salpetersäure oxydirt und liefert dabei eine grosse Menge Pikrinsäure.

Die Aloe wird, je nachdem sie kürzere oder längere Zeit mit conc. Salpetersäure erhitzt wird, in Aloesäure und Chrysaminsäure verwandelt.

5) Die trockne Destillation. Bei der trocknen Destillation liefern die Harze im Allgemeinen Producte, die denen der Fette nicht unähnlich sind. Sie verkohlen dabei, es entwickeln sich Kohlensäure, Wasserdampf und verschiedene Kohlenwasserstoffe, gasförmige wie zu Flüssigkeiten condensirbare.

Bei vorsichtigem Erhitzen und bei geeigneter Vorrichtung erhält man aus einigen Harzen organische Säuren. So z. B. aus dem Benzoeharze die Benzoesäure, aus dem Bernstein die Bernsteinsäure.

Einige Harze sind Glucoside. Nach Mayer ist das officinelle Jalappenharz von Convolvulus Schiedeanus Zucc. und das damit homologe Harz von Convolvulus orizabensis Pell. durch Schwefelsäure zerlegbar. Das reine Jalappenharz, das Convolvulin löst sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe auf. Später wird die Flüssigkeit braun. Verdünnt man nun mit Wasser, so erhält man ein braunes, angenehm riechendes ölartiges Fluidum, Convolvulinolsäure und Glucose.

III. Die eiweissartigen Substanzen (Proteinsubstanzen).

Es ist in den letztverflossenen zwanzig Jahren ein grosser Fleiss auf die Erforschung der Natur dieser Körper verwendet worden, man hat bezüglich ihres Vorkommens, ihrer Bildung, Uebergänge aus einer Modification in eine andere, viele Erfahrungen gemacht, hinsichtlich ihrer

wahren Constitution aber sind wir noch völlig im Dunklen geblieben. Mulder, der über diese Körper viele Jahre arbeitete, nahm an, alle eiweissartigen Körper enthielten ein und dasselbe Radical, das er Protein benannte. Er betrachtete als Protein die Substanz, in welche alle jene Eiweiskörper durch vorsichtige Behandlung mit Kali verwandelt werden. Es ist später aber von Liebig und Schülern dieses Chemikers dargethan worden, dass das sogenannte Protein keine bestimmte Substanz ist.

Bei alle dem kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die Hauptformen der eiweissartigen Substanzen einander sehr ähnlich constituirte Körper sind. Wir wollen diese Hauptformen hier zunächst aufzählen und weiter unten in der Kürze über die zu ihrer Erforschung eingeschlagenen Wege kurz berichten. Es sind folgende:

1) Das Eiweiss, Albumin. Wir unterscheiden dabei, wie bei allen anderen Hauptformen der sogenannten Proteinsubstanzen, zunächst eine lösliche und eine unlösliche Modification. Es kommt in der ersteren Modification in fast allen (meist alkalischen) Flüssigkeiten des thierischen Organismus und auch in den (meist sauren) Pflanzensäften vor.

Man erhält es am reinsten, indem man das Weisse des Eies mit Wasser schlägt und, um die Zellen der Eier zu zerstören, filtrirt, und die Lösung mit wenig Bleiessig fällt. (Ein Ueberschuss von Bleiessig löst den Niederschlag wieder.) Den Bleiniederschlag zertheilt man in Wasser und leitet Kohlensäure hinein, das Bleialbuminat wird zersetzt, das Albumin löst sich in Wasser, während kohlens. Blei ausgeschieden wird, das man durch mit Säure ausgezogenes Papier filtrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch etwas Blei in Lösung, das man durch Zusatz von etwas Schwefelwasserstoff in Schwefelblei verwandelt. Hierauf erhitzt man kurze Zeit auf 60°, bis so eben einige Flocken geronnenen Eiweisses sich ausscheiden, welche das Schwefelblei einschliessen. Man filtrirt und erhält nun eine Lösung von Eiweiss, die man bei 40° eintrocknet (Wurtz). Es enthält in diesem Zustande vielleicht eine geringe Menge Essigsäure (Lehmann).

Das auf diese Weise darstellbare feste Eiweiss hinterlässt beim Verbrennen nur eine Spur Asche, es löst sich in lauwarmem Wasser wieder zu einer consistenten Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften der Lösung eines unveränderten Eiweisses hat. Beim Erhitzen seiner Lösung auf 59,5° trübt sich diese, bei 61—63° scheiden sich einige Flocken aus und bei etwas höherer Temperatur coagulirt die ganze Masse des darin enthaltenen Eiweisses.

Alle Flüssigkeiten, welche unverändertes Eiweiss enthalten, natürliche wie künstlich dargestellte coaguliren beim Erhitzen über 65° meist ohne Weiteres, oder doch nachdem man dieselben, falls sie sehr verdünnt waren, concentrirt hat und in allen Fällen, wenn die Lösung vor dem Kochen mit Salpetersäure schwach sauer gemacht worden ist.

Dieses Verhalten wird meist zur Erkennung der Gegenwart von Eiweiss in Flüssigkeiten und Abscheidung desselben von anderen Stoffen benutzt.

Das Eiweiss färbt sich beim Kochen mit conc. Salzsäure blau oder violett.

2) Das Fibrin. Man stellt es gewöhnlich aus frisch gelassenem Blut durch Schlagen desselben mit einem Besen dar, wobei das Fibrin sich in Fasern an den Ruthen des Besens anhängt. In diesem Zustande schliesst es noch rothe Blutkörperchen ein. Man löst das am wenigsten gefärbte rohe Fibrin von den Ruthen ab und wäscht es mit kohlensaurem Wasser. Auch fügt man dem Waschwasser wohl etwas Essigsäure hinzu, wodurch das Fibrin aufquillt und die noch beigemengte Unreinigkeit besser erkennen lässt. Endlich wird es mit grossen Mengen Wasser gewaschen.

Man trocknet es und zieht es mit Alkohol und Aether aus, um es von Fett zu befreien.

Das Fibrin erstarrt von selbst, sobald dem Körper entlassenes Blut der Ruhe überlassen bleibt. Dabei schliesst es die Blutkörperchen ein und bildet damit den sogenannten Blutkuchen.

Ein anderes Verfahren der Darstellung des Fibrins beruht auf der Benutzung der Eigenschaft desselben, dass ein Zusatz von Salzen zu seiner Lösung die Coagulation verhindert. Zu dem Ende lässt man das Blut, so wie es aus einer verletzten Vene ausfliesst, auf etwa ein Zwölftel seines Gewichts Glaubersalz fliessen. Man bringt dieses Salz durch Mischen mit dem Blute zur Lösung und filtrirt. Auf dem Filter bleiben die Blutkörperchen zurück. Die Lösung geht zuerst meist nicht farblos durchs Filter, man mischt sie mit einem gleichen Volum Wasser und filtrirt von Neuem. Dieses Verdünnen und Filtriren wird so lange fortgesetzt, bis die Lösung farblos abläuft und farbloses Fibrin absetzt. Dieses sammelt man und wäscht es aus.

Im Fleische ist die coagulirte Modification des Fibrins vorhanden. Um Fleischfibrin darzustellen, hackt man nach v. Liebig das Fleisch fein, wäscht es mit kaltem Wasser aus und vertheilt es dann in Wasser, das mit 1 Zehntel Salzsäure versetzt ist. Man erhält eine trübe Lösung, die man filtrirt. Neutralisirt man diese salzsaure Lösung nun mit Ammoniak, so fällt das Fibrin nieder, das man wäscht, trocknet und mit Alkohol und Aether auszieht. Das Fleischfibrin, die Substanz der Muskelfaser ist übrigens nicht identisch mit dem spontan geronnenen Blutfibrin, sondern diesem nur sehr ähnlich.

Das Fibrin färbt sich beim Kochen mit conc. Salzsäure blau oder violett.

3) Das Casein, der Käsestoff ist der eiweissartige Körper der Milch der Säugthiere. Man erhält es in löslichem Zustande durch Eindunsten der abgerahmten Milch, Ausziehen des Rückstandes mit Aether, Wiederauflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol.

Oder man fällt abgerahmte Milch durch Schwefelsäure, zersetzt die schwefelsaure Verbindung durch kohlensaures Bleioxyd, filtrirt vom schwefelsauren Blei ab und fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Blei, das in der Lösung in geringer Menge gelöst bleibt.

Oder man fällt abgerahmte Milch mit verdünnter Schwefelsäure, löst den Niederschlag in kohlensaurem Natron, fällt diese Lösung mittels Salzsäure, wäscht den Niederschlag mit Wasser, das 2 bis 3 Proc. Salzsäure enthält, rührt ihn mit reinem Wasser an, und erwärmt auf 40°, bis der salzsaure Käsestoff sich löst. Diese Lösung fällt man durch vorsichtiges Neutralisiren mit einem Alkali.

Das Casein charakterisirt sich unter den Proteinsubstanzen durch, dass seine lösliche Modification weder spontan noch durch Erhitzen bis zum Sieden coagulirt. Dieselbe wird aber durch Säuren und durch Lab zum Coaguliren veranlasst, die Säuren verbinden sich dabei mit dem Käsestoffe. In kohlensauren Alkalien löst sich der Käsestoff, und ein geringer Säureüberschuss fällt ihn daraus.

Das Casein wird beim Kochen mit concentriter Salzsäure blau oder violett.

4) Das Vitellin ist der eiweissartige Körper des Eidotters und dem Eiweiss des Weissen vom Ei sehr ähnlich. In geronnenem Zustande hat man es einigermaassen gereinigt dargestellt. Man zieht gekochtes zerriebenes Eidotter mit Aether, Alkohol und Wasser aus, löst es dann in Essigsäure und fällt diese Lösung mit Ammoniak, wobei die Lösung indessen sauer bleiben muss, um den phosphorsauren Kalk so viel als möglich in Lösung zu erhalten. Den gallertartigen Niederschlag sammelt man, trocknet ihn und zieht ihn nochmals mit Alkohol und Wasser aus. Im löslichen Zustande wird es durch Blei- und Kupfersalze nicht gefällt. Aether schlägt es nieder.

5) Das Ichthin. Unter diesem Namen haben Fremy und Valenciennes die eiweissartige Substanz des Dotters von Knorpelfischen von anderen derartigen Substanzen unterschieden. Man lässt aus den Eiern der Rajaarten den Dotter in eine grosse Menge destillirtes Wasser ausfliessen. Es setzen sich dann auf dem Boden schwere Körner ab, die man durch Waschen mit Wasser vom Eiweiss befreit und mit Alkohol und Aether auszieht. Es löst sich in conc. Salzsäure, ohne sich blau zu färben.

6) Das Ichthulin und Ichthydin. Die noch nicht vollständig entwickelten Eier von Fischen der Gattung Cyprinus enthalten eine eiweissartige Substanz, das Ichthydin, in Lösung, und in dieser Lösung suspendirt eine andere das Ichthulin, das bei der Verbindung der in den Eiern enthaltenen Flüssigkeit mit Wasser niederfällt. Es erscheint dabei zuerst als ein gallertartiger Niederschlag, wird aber nachher, wenn es mit Alkohol und Aether gewaschen wird, fest und pulverig. Es löst sich in conc. Salzsäure ohne blaue Färbung. (Fremy und Valenciennes.)

7) Das Emydin ist eine im Dotter der Schildkröteneier enthaltene Substanz, und dem Ichthin ähnlich. Es bildet wie jenes weisse durchscheinende Körner, die sich in kochender Salzsäure ohne blaue Färbung lösen.

8) Globulin oder Krystallin macht den Inhalt der Zellen der Krystalllinse und mit dem Hämatin zusammen den zähflüssigen Inhalt der

Blutkörperchen aus. Am reinsten hat man es aus der Krystalllinse des Auges gewonnen.

Sehr merkwürdig ist es, dass die Eiweisssubstanz der Blutkörperchen, sei sie nun unverändert oder verändert, Krystallform annehmen kann. Man bezeichnet diese Krystalle gegenwärtig meist als Blutkrystalle (Hämatokrystallin).

Die Blutkrystalle sind von O. Funke (*Zeitschr. f. rat. Med. Neue R. Bd. 11. S. 199*) zuerst beobachtet und von Lehmann weiter untersucht worden.

Um dieselben zu erhalten, verfährt man nach Lehmann folgendermaassen. Man lässt Blut gerinnen. Sobald der Blutkuchen sich zusammengezogen hat, giesst man das Serum ab, zerschneidet den Blutkuchen, bringt ihn auf ein Seihetuch, und zertheilt ihn auf demselben in Wasser. Die Blutkörperchen platzen und ihr Inhalt löst sich in dem Wasser, das abfiltrirt, während auf dem Tuche der Faserstoff des Blutes zurückbleibt. In die filtrirte Flüssigkeit leitet man nun eine halbe Stunde lang Sauerstoffgas, bis sie sich mit einem starken Schaume bedeckt hat, und dann etwa eine halbe Stunde lang Kohlensäure hinein. Die Flüssigkeit trübt sich nach und nach und erfüllt sich mit Krystallen.

Die tetraedrischen Blutkrystalle von Meerschweinchenblut erhielt Meissner auch durch Eindunsten der, wie oben beschrieben, dargestellten wässrigen Lösung des Blutkörpercheninhalts bei 40°.

Die Gestalt der Blutkrystalle ist bei verschiedenem Blut, das man dieser Behandlung unterwirft, verschieden. Die Krystalle des Blutes vom Eichhörnchen bilden sechsseitige Tafeln, vom Hamster Rhomboeder, vom Meerschweinchen Tetraeder, von dem Hund, dem Pferd, der Katze Prismen.

9) Legumin, Pflanzencasein, findet sich vorzugsweise in dem Samen der Leguminosen und in den Mandeln. Man digerirt zerkleinerte Erbsen oder Mandeln mit lauwarmem Wasser, zerstösst die Masse im Mörser zu einem Brei und verdünnt diesen mit kaltem Wasser. Man macerirt eine Stunde lang, seiht ab und lässt die Flüssigkeit eine Zeit lang in Ruhe, wodurch Stärke sich absetzt. Hierauf filtrirt man die Lösung und versetzt sie mit verdünnter Essigsäure (1 Th. Essigsäure, 10 Th. Wasser), wobei man einen Ueberschuss an letzterer vermeiden muss, der das gefällte Legumin wieder lösen würde. Das gefällte Legumin wäscht man mit Wasser und Alkohol, trocknet und pulvert es und zieht es dann noch mit Aether aus.

10) Der Kleber der Cerealien besteht meist in einem Gemenge von einem in Alkohol löslichen Körper: Glutin (Pflanzenleim) und Pflanzenfibrin. Dieses Gemenge erhält man durch vorsichtiges Auswaschen des Mehls der Getreidekörner mit Wasser in der hohlen Hand, indem man einen feinen Wasserstrahl dazufliessen lässt.

Um aus diesem Gemenge das Pflanzenfibrin rein zu gewinnen, zieht man es wiederholt mit kochendem Alkohol aus, worin sich das Glutin löst. Man wendet dabei zuerst schwachen Alkohol, dann immer stärkeren an, bis der Alkohol beim Eindunsten keinen Rückstand mehr

hinterlässt. Das so weit gereinigte Pflanzenfibrin wird dann mittels Aether von Fett befreit. Hierauf entfernt man den Aether durch successive Behandlung mit starkem Alkohol, schwachem Alkohol, Wasser und trocknet ihn.

Das Glutin, den Pflanzenleim kann man direct aus dem Weizenmehle mittels heissen Alkohols ausziehen. Man dunstet die Lösung ein, und befreit den trocknen Rückstand durch Aether von einem beigemengten gelblichen Harze.

An die Proteinsubstanzen schliessen sich dann noch folgende Körper an:

1) Die leimgebenden Gewebe. Den eigentlichen Leim geben die folgenden Gewebe: Knochenknorpel nach der Ossification, die Sehnen, das Corium, die Füsse (Kalbsfüsse), die Hausenblase, das Hirschhorn, die Fischschuppen. Alle diese bestehen der Hauptmenge nach in einer in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren unlöslichen Substanz, die bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Leim sich verwandelt. Man erhält diese Substanz (für die man den Namen Ossein vorgeschlagen hat) am leichtesten durch Ausziehen der Knochen mit verdünnter Salzsäure, wodurch die in den Knochen enthaltenen Mineralsalze gelöst werden. Den rückständigen elastischen organischen Körper trocknet man und zieht ihn dann noch mit Alkohol und Aether aus. Dieses Ossein hat dieselbe Zusammensetzung wie der Leim, den man durch Kochen, z. B. der Hausenblase oder des Osseins selbst oder einer anderen der oben angeführten Substanzen erhält.

2) Das Chondrin. Der elastische Körper des permanenten Knorpels und der Cornea des Auges ist von dem Ossein verschieden, denn beim Kochen mit Wasser giebt er eine Substanz, die vom Leim in mehreren Punkten verschieden ist, das sogenannte Chondrin. Dieses ist übrigens eine dem Leim sehr ähnliche Substanz, und die Gebilde, welche beim Kochen mit Wasser in Chondrin verwandelt werden, müssen den leimgebenden sehr ähnlich zusammengesetzt sein, denn die Knochenknorpel, die nach der Ossification Leim geben, liefern vor derselben und auch wohl in Folge krankhafter Veränderungen Chondrin (Joh. Müller).

3) Die Horngebilde. Die Epidermis, das Haar, die Federn, das Horn, die Klauen, Schuppen bestehen in einer in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Substanz, die man noch nicht in reinem Zustande kennt. Die Untersuchungen, welche über diese Körper ausgeführt worden, erstrecken sich meist auf den mit den angeführten Lösungsmitteln behandelten darin unlöslichen Rückstand.

4) Das Chitin. Mit diesem Namen hat man die stickstoffhaltige Substanz der Käferflügeldecken und hornartigen Gebilde anderer Insecten belegt, welche man erhält, wenn man diese mit siedenden Laugen der Alkalien, Säuren, Alkohol, Aether und Wasser ausgezogen hat.

5) Fibroin hat Mulder die mittels Wasser, Alkohol und Aether gereinigte Substanz des Seidenfadens benannt.

Die natürlichen eiweissartigen Substanzen enthalten alle Schwefel, die vom Albumin, Fibrin und vom Vitellin angestellten Analysen geben

auch eine geringe Menge Phosphor an. Der Knochenleim ist schwefelfrei, das Chlondrin, die Hornsubstanz, das Haar sind schwefelhaltige Körper.

Löst man eine Eiweisssubstanz in verdünnter Kalilauge und fügt darauf eine verdünnte Säure hinzu, so erhält man einen Niederschlag (MULDER's Protein). Dieser enthält noch den ganzen Schwefelgehalt der ursprünglichen Eiweisssubstanz; der Schwefelgehalt derselben tritt erst dann an das Kali über, wenn man die Eiweisssubstanz mit Kalilauge erhitzt. In dem Maasse aber, wie dieselbe entschwefelt wird, wird auch der Niederschlag, den Säuren in der Kalilauge bewirken, immer geringer und sobald aller Schwefel daraus entfernt ist, giebt die Kalilösung auf Zusatz von Säuren gar keinen Niederschlag mehr (LASKOWSKY).

Das Entschwefeln der sogenannten Proteinsubstanzen gelingt nach LASKOWSKY am besten, wenn man die Eiweisssubstanzen in verdünnter Kalilauge löst und diese Lösung mit Silberoxyd oder Wismuthoxyd erhitzt.

Von allen Resultaten, die man bei den Untersuchungen der Proteinsubstanzen erhalten hat, erscheinen diejenigen am reinsten, welche durch das Studium der Zersetzungsproducte dieser Körper sich ergeben haben.

Im Allgemeinen übereinstimmend fielen die Producte aus, die man bei der Zersetzung der sogenannten Proteinsubstanzen erhielt.

1) Bei dem Erhitzen mit Kalihydrat bis zum Schmelzen. Schmilzt man Proteinkörper mit Kalihydrat, so erhält man im Allgemeinem Tyrosin und Leucin, bald vom einen, bald vom anderen mehr, je nach der Dauer der Einwirkung und der Höhe der Temperatur, bei der man die Zersetzung vornahm. Man hat diese Körper erhalten aus Fibrin und Casein (LIEBIG, BOPP), aus Horn (HINTERBERGER), Haar, Federn, Käferflügeldecken, den Stacheln vom Stachelschweine (LEYER und KÖLLER). Dabei entweicht stets Ammoniak, und im Rückstande findet man ausser den erwähnten Zersetzungsproducten sehr gewöhnlich noch eine und die andere Säure aus der Reihe der Säuren $C_{2n}H_{2n}O_4$, namentlich Baldriansäure.

2) Bei der Destillation der Proteinsubstanzen und der diesen verwandten Körper mit Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure. Destillirt man Casein mit Chromsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure, so erhält man viel Essigsäure, Bittermandelöl und Benzoesäure, wenig Baldriansäure und Buttersäure (GUCKELBERGER).

Das Eiweiss giebt bei gleicher Behandlung mehr Essigsäure, Benzoesäure, Bittermandelöl und weniger Baldriansäure als die anderen Proteinsubstanzen.

Das Fibrin liefert dabei mehr Buttersäure als alle anderen Proteinsubstanzen und der Leim, weniger Essigsäure und Benzoesäure als Albumin, und mehr von diesen beiden Säuren als der Leim (GUCKELBERGER).

Der Leim liefert bei der Destillation mit Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure dieselben Producte, wie bei gleicher Behandlung die Eiweisskörper, nämlich Kohlensäure, Säuren aus der Formylreihe bis zur Capronsäure, Blausäure, Valeronitril und Aldehyde, so

gewöhnlichen Aldehyd, Butyraldehyd, Bittermandelöl etc. (Schlieper, Guckelberger).

3) Bei der Zersetzung der Proteinsubstanzen mit Salpetersäure und mit Salpetersalzsäure. Salpetersäure verwandelt die Proteinkörper und auch die Hornsubstanz der Hauptmenge nach in einen gelben Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist (Xanthoproteinsaure Mulder).

Das Verhalten der Salpetersalzsäure zu den Proteinkörpern hat Mühlhäuser näher untersucht. Eiweiss, Kleber, Muskelfleisch, wurden in rauchender Salpetersäure unter Zusatz der erforderlichen Menge Wasser gelöst. Man filtrirt die Lösung und fügt zu der heissen Flüssigkeit die Hälfte ihres Volums conc. Salzsäure hinzu und unterwirft sie bei steigender Temperatur einer Destillation. Es gehet dabei eine Flüssigkeit über, die sich zu ölförmigen gelben Tropfen condensirt, welche in der sauren wässrigen Flüssigkeit zu Boden sinken.

In der Retorte bildet sich während der Destillation eine amorphe gelbe Masse, die sich indessen durch Einwirkung der Salzsäure nach und nach löst und in zwei verschiedene Producte, nämlich ein gelbes Oel und einen farblosen syrupartigen Körper, verwandelt, die sich am Boden der Retorte absetzen.

Auf Zusatz von Wasser zu der sauren Flüssigkeit scheidet sich von dem Syrup noch mehr aus.

Die Mengen der Producte, sowohl der flüchtigen, wie die der erwähnten nicht flüchtigen variiren, je nach der angewandten Menge Salpetersalzsäure. Nahm man letztere in zu grosser Menge, so erhält man keines jener Producte, findet aber dann sowohl im Destillate wie im Rückstande eine geringe Menge eines krystallisirbaren Körpers und in dem Rückstande auch noch Oxalsäure.

Das flüchtige Oel ist ein chlorhaltiger nitrirter Körper, den Mühlhäuser mit dem Namen Chlorazol belegte.

4) Bei der Behandlung der Proteinsubstanzen und verwandten Körper mit Chlor. Man hat auf diesem Wege Wenig erreicht. Der Leim und das Chondrin geben, wenn man Chlor in die Lösungen dieser Körper leitet, chlorhaltige Körper.

5) Bei dem Studium der Fäulnissproducte derselben Substanzen. Das von selbst geronnene Fibrin des Blutes geht leicht in Fäulniss über, löst sich dabei, wenn Wasser genug zugegen ist, zu einer Flüssigkeit, die beim Kochen wie eine Eiweisslösung gerinnt, nimmt viel Sauerstoff auf und liefert Ammoniak, Leucin, Tyrosin, Kohlensäure, Buttersäure und Schwefelwasserstoff. Scherer, Wurtz, Bopp, Marchand. Das Casein giebt bei der Fäulniss Baldriansäure, Buttersäure, Leucin, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, und ganz ähnliche Producte fand man bei der Untersuchung der Fäulnissproducte der übrigen sogenannten Proteinsubstanzen.

Wie man hieraus ersieht, fehlt es zur Umwandlung der sogenannten Proteinsubstanzen noch an eigentlichen Methoden. Die Zusammensetzung

des Eiweisses des Fibrins und der im Pflanzenreiche vorkommenden Körper ist durch Analysen so weit ermittelt, dass man die Ueberzeugung haben kann, dass dieselbe bei allen diesen Körpern fast gleich ist, und man pflegt bei der Untersuchung von Vegetabilien, den Stickstoffgehalt des Eiweisses zu Grund zu legen, um aus dem durch die Analyse gefundenem Stickstoffgehalte das Quantum der darin enthaltenen Proteinsubstanzen zu berechnen, indem man den Stickstoffgehalt mit 6,33 multiplicirt. Trennungsmethoden der Proteinsubstanzen von den übrigen sie begleitenden Körpern fehlen ebenfalls, nur das in Lösungen befindliche Eiweiss kann man genauer bestimmen, weil dieses sich durch Kochen seiner Lösungen mit Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure vollständig genug in den unlöslichen Zustand überführen lässt.

Zu den Schwierigkeiten, welche die Untersuchungen der Proteinsubstanzen schon an und für sich haben, kommt auch noch die, dass diese Körper bei der Behandlung mit Reagentien in mannichfaltige Modificationen sich umsetzen, so dass aus einer Eiweisssubstanz eine Modification hervorgeht, die sich in ihren Eigenschaften nun einer der andern nähert, und, da alle diese Körper amorph sind, so fehlt es in den meisten Fällen überdies an einer Controle für die Reinheit der zu untersuchenden Substanzen.

NACHTRÄGE UND BERICHTIGUNGEN.

Während der Abfassung und des Drucks dieses Buches erschienen noch einige Arbeiten, welche über die Natur einiger Gruppen von Körpern weitere Aufschlüsse geben. Wir lassen dieselben hier in Form von Zusätzen nachfolgen.

1. Zu den Bromverbindungen der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$. Nach den Untersuchungen von Berthelot einerseits und denen von Wurtz andererseits müssen gegenwärtig drei isomere Tribromide, deren empirische Formel $C_6H_5Br_3$ ist, unterschieden werden.

Das sogenannte gebromte Brompropylen $C_6(H_5Br)Br_2$, entdeckt von Cahours 1850 (*Compt. rend. T. XXI. p. 291*). Das hierzu verwandte Propylen ward von Cahours aus den höheren Gliedern der Säuren $C_{2n}H_{2n}O_4$ dargestellt, indem er diese durch Hitze zersetzte. Reynolds 1850 und auch Berthelot 1857 stellten dasselbe Propylen durch Zersetzung des Amylalkohols auf gleichem Wege dar. Lässt man auf dieses Propylen Brom einwirken, so erhält man das gebromte Brompropylen von oben angegebener Formel.

Dieser Körper siedet bei 192° (Cahours) und liefert, wenn er mit Silbersalzen organischer Säuren, z. B. mit buttersaurem Silberoxyd behandelt wird, keinen Glycerinäther (Berthelot).

Das Tribromhydrin, C_6H_5,Br_3, von Berthelot 1856 entdeckt (*Annal. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XLVIII)*. Es wurde auf folgendem Wege erhalten.

Glycerin wird mit Bromphosphor PBr_3 behandelt. Man erhält dabei Dibromhydrin, $C_6H_6Br_2O_2$, einen Körper, den der Entdecker für einen Bromwasserstoffsäureäther des Glycerins hält, nämlich = Glycerin plus 2 Aeq. Bromwasserstoff minus 4 Atom Wasser,

Dibromhydrin $C_6H_6Br_2O_2 = C_6H_8O_6 + 2\,HBr - 4\,HO$ ansieht. Behandelt man dieses Dibromhydrin dann nochmals mit Phosphorsuperbromid PBr_5, so erhält man einen Bromwasserstoffsäureäther des Glycerins,

der als Glycerin plus 3 Aeq. Bromwasserstoff minus 6 Aeq. Wasser angesehen werden kann und zur Reihe der S. 213 aufgeführten Glyceryläther gehört.

Tribromhydrin $C_6H_5Br_3 = C_6H_8O_6 + 3\,HBr - 6\,HO$.

Das Tribromhydrin siedet bei 180° (Berthelot). Es liefert bei der Behandlung mit Alkalien wieder Glycerin, und da das Tribromhydrin in der That ein gebromter Kohlenwasserstoff ist, so hat Berthelot die erste künstliche Darstellung des Glycerins für sich in Anspruch genommen, weil er diese bereits 1856 bewerkstelligt hatte. Hierbei will ich zugleich einen S. 78 Z. 3 v. u. begangenen Irrthum berichtigen: es ist daselbst nämlich die Darstellung dieses Tribromhydrins mit der des folgenden Isotribromhydrins verwechselt worden, und es ist daselbst also Wurtz statt Berthelot zu setzen.

Das Isotribromhydrin $C_6H_5Br_3$. Es wurde 1857 von Wurtz entdeckt und durch Behandeln des Iodpropylens (Iodallyls) C_6H_5I mit Brom erhalten. Es ist der oben S. 78, 257 u. a. a. O. als Propylentribromid bezeichnete Körper. Das Iodpropylen, aus dem das Iodallyl C_6H_5I dargestellt wurde, ist zuerst 1854 von Berthelot und De Luca (*Comptes rend. T. XXXIX. p. 745*) durch Behandeln des Glycerins mit Iodphosphor erhalten. Das Isotribromhydrin siedet bei 217°. Es liefert bei der Behandlung mit essigsaurem Silber das Acetin des Glycerins und dieses bei der Verseifung mittels Baryt das Glycerin (Wurtz 1857. Der Name Isotribromhydrin rührt nicht vom Entdecker Wurtz, sondern von Berthelot her). Was nun also die künstliche Darstellung des Glycerins aus sauerstofffreien Körpern anbetrifft, so ist zu beachten, dass von den drei Tribromiden $C_6H_5Br_3$

1) Gebromtes Brompropylen C_6H_5Br,Br_2 (Cahours),
2) Tribromhydrin $C_6H_5Br_3$ (Berthelot),
3) Isotribromhydrin $C_6H_5Br_3$ (Wurtz),

nur die beiden letzten zur Wiederherstellung oder Synthese des Glycerins geeignet befunden worden sind, und dass die Darstellung des Glycerins aus 2) der Wiederherstellung eines Alkohols aus einem seiner zusammengesetzten Aether, die aus 3) aber mehr den Charakter einer Synthese hat, so wie dass gerade diese letzteren Tribromide beide von einem durch Zersetzung des Glycerins erhaltenen Propylen abstammen.

Aus Propylengas anderen Ursprungs als aus Glycerin ist die Synthese des Glycerins noch nicht gelungen. Berthelot hat es versucht, aus dem bei der Zersetzung des Amylalkohols in der Hitze gewonnenen Propylen auf die Weise Glycerin darzustellen, dass er erst das Iodallyl C_6H_5I, hieraus Isotribromhydrin erzeugte, um aus diesem letzteren endlich Glycerin darzustellen; indessen blieb der Versuch ohne Erfolg. Dass die durch vorstehende Angaben unterschiedenen Tribromide nicht identisch, sondern nur isomer sind, zeigt sich nach Berthelot auch noch in ihren Reactionen auf Natrium.

1) Das gebromte Brompropylen gab beim Erhitzen mit Natrium Bibrompropylen $C_6(H_4Br_2)$.

2) Das Tribromhydrin scheint nicht selbst, sondern statt dessen

das analoge Trichlorhydrin in dieser Beziehung geprüft zu sein. Letzteres gab beim Erhitzen mit Natrium alles Chlor ab und man erhielt Allyl.

3) Das Isotribromhydrin wurde leicht vom Natrium angegriffen, doch verlor es nicht leicht den ganzen Bromgehalt, man erhielt aber, wenn auch nur eine geringe Menge Allyl.

Auch bei dieser Behandlung zeigt sich also einige Uebereinstimmung in dem Verhalten zwischen den beiden letzteren und eine Abweichung beider von dem ersten Tribromide.

Bei der umgekehrten Substitution (S. 405) dagegen haben alle drei Tribromide dieselben Producte gegeben. Erhitzt man sie nämlich mit Wasser, Iodkalium und Kupfer zusammen auf 275⁰, so gab jeder derselben Propylen C_6H_6 und Propylwasserstoff C_6H_8. (BERTHELOT, *Journ. de Pharm. et de Chim. 3 Sér. T. XXXIV. p. 24 u. a. O.*)

2) Zu den Glycolen, namentlich den Glycoläthern oder zweiatomigen Aethern (S. 293). Erhitzt man mit Salzsäure gesättigten Glycol in verschlossenen Röhren, so geht unter Elimination von Wasser eine Verbindung vor sich; es entsteht nach folgender Gleichung:

$$C_4H_6O_4 + HCl = C_4H_5ClO_2 + H_2O_2.$$

Einfachsalzsäure-Glycol, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\HCl\end{matrix}\right\}O_2$, ein neutraler farbloser in Wasser löslicher Körper, der bei 128⁰ siedet und durch Kalilauge sofort in Chlorkalium und Aethylenoxyd zersetzt wird.

Das Aethylenoxyd, $C_4H_4O_2$, ist mit Aldehyd isomer. Seine Dampfdichte gefunden = 1,422, berechnet 1,52. Es siedet bei 13,5⁰ und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser.

Behandelt man den Propylglycol auf gleiche Weise mit Salzsäure, so erhält man den Salzsäureäther desselben, der bei der Zersetzung durch Kali das Propylenoxyd $C_6H_6O_2$ liefert, das mit Propylaldehyd isomer ist. Diese beiden Körper betrachtet WURTZ jetzt als die wahren Aether der Glycole. (*Compt. rend. T. XLVIII. p. 101. 1859*).

3) Zur Darstellung der organ. Säuren. WANKLYN hat die oben S. 200 besprochene Reaction des Kohlenoxydgases auf Natriumalkoholat bereits studirt und gefunden, dass das Kohlenoxydgas bei 100⁰ nicht auf reines Natriumalkoholat einwirkt (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX. S. 111.*)

4) Nach einer im Laboratorio von WURTZ durch HARNITZ-HARNITZKY unternommenen Arbeit verbinden sich Aldehyd und Chlorkohlenoxyd, wenn man dieselben dampfförmig zusammentreten lässt, zu einem Körper (Chloraceten) von der Zusammensetzung C_4H_3Cl, der nicht identisch ist mit der aus Chlorelayl $C_4H_4Cl_2$ darstellbaren Verbindung C_4H_3Cl.

Das Chloraceten zersetzt sich mit Wasser in Salzsäure und Aldehyd.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Aldehyd.}} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

mit benzoesaurem Baryt in Chlorbarium und Zimmtsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2 = \underset{\text{Zimmtsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4} + \left.\begin{matrix}Ba\\Cl\end{matrix}\right\}$$

demnach böte das Chloraceten vielleicht das Mittel zur Darstellung der Säuren der Protylreihe aus denen der Formylreihe z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\Cl\end{matrix}\right\} + \underset{\text{palmitins. Baryt.}}{\left.\begin{matrix}C_{32}H_{31}O_2\\Ba\end{matrix}\right\}O_2} = \underset{\text{Oelsäure.}}{\left.\begin{matrix}C_{36}H_{33}O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4} + \left.\begin{matrix}Ba\\Cl\end{matrix}\right\}$$

(*Compt. rend. T. XLVIII. p. 647. 1859*).

5) Zur Geschichte der Darstellung der Radicale und metallhaltigen organ. Verbindungen. Den ersten Versuch zur Darstellung der organischen Metallverbindungen hat Löwig schon vor 1844 gemacht, (s. dessen *Lehrb. d. Chem. B. II. S. 433*) er liess damals Bromäthyl auf Antimonkalium einwirken und erhielt eine an der Luft rauchende Flüssigkeit. Die Untersuchung über die dabei entstehenden Producte stellte dieser Chemiker erst später gemeinschaftlich mit Schweizer an, und die erste Abhandlung darüber, welche vom Stibäthyl handelt, erschien bereits im November 1849 in den Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft zu Zürich ist aber, so viel ich finden kann, nicht in deutsche Zeitschriften übergegangen. Im Jahre 1850 erschien die zweite ausführliche Abhandlung über die antimonhaltigen Radicale, und auf diese letztere sind die Angaben der Jahreszahlen S. 94, 97 und 110 bezogen.

Ueber Frankland's Arbeiten, welche den Zweck hatten, das Methyl und Aethyl aus den Iodverbindungen dieser Radicale zu isoliren, erschien in Deutschland die erste Abhandlung im Augusthefte der *Annal. d. Chem. u. Pharm. von 1849*, nämlich *Bd. 71. S. 213*. Dabei wurde das Zinkmethyl und Zinkäthyl entdeckt. Frankland giebt hierin bereits die Zusammensetzung des Zinkmethyls an und schliesst dann aus der Existenz dieser Verbindung, und der des gleich zu Anfang des Jahres 1849 von Wurtz entdeckten Methylamins und Aethylamins (s. in der citirten Abhandlung S. 215 und 216), es mögen auch zinn-, arsen-, antimon- und phosphorhaltige Basen der Art existiren. Die Existenz phosphorhaltiger Körper war schon 1846 von P. Thenard nachgewiesen, aber erst später wurden diese Körper von Hofmann und Cahours genauer untersucht.

Thatsächliches hierüber veröffentlichte Frankland aber erst im Jahre 1852 (nämlich *Phil. Transact. 1852*, auch *Jahresber. 1852. S. 569*). Diese Abhandlung erschien in Deutschland zuerst im Märzhefte der *Annal. d. Chem. u. Pharm. f. 1853* und auf diese beziehen sich die S. 111 beim Quecksilbermethyl und Zinnäthyl angegebenen Jahreszahlen.

Hofmann's Abhandlung über die Darstellung des Methylamins, Aethylamins etc. aus Ammoniak und den Iodverbindungen oder Bromverbindungen der Alkoholradicale findet sich *Philos. Transact. 1850*, und auf diese Abhandlung beziehen sich die Citate S. 94. 110.

Nach einem im Jahresberichte f. 1849 bei dem Referate über Hof-

MANN's Arbeit angeführten Note ist darüber *L'Institut 1849. p. 258* schon eine Notiz gegeben.

Es sind demnach einige der Entdeckungen um ein Jahr früher gemacht, als die oben S. 93—112 angeführten Jahreszahlen es angeben. Sieht man also von Löwig's schon vor 1844 gemachtem ersten Versuch, durch Einwirkung von Bromäthyl auf Antimonkalium Körper der Art darzustellen, ganz ab, so haben wir

1842 Bunsen's Entdeckung des Kakodyls,

1846 P. Thenard's Entdeckung der phosphorhaltigen organ. Verbindungen,

1848 Kolbe's und Frankland's Versuche, aus dem Cyanäthyl mittels Kalium das Aethyl abzuscheiden. Hierbei wurde der mit Methyl isomere Aethylwasserstoff erhalten. Diesem Versuche folgten 1849 die Darstellungen des Butyls (Valyls) und Methyls durch Elektrolyse des valerians. und essigsauren Kali's von Kolbe und 1849 bis 1852 die des Aethyls und Zinkäthyls, sowie des Methyls und Zinkmethyls aus Iodäthyl, Iodmethyl mittels Zink von Frankland.

1848 bis 1849 Wurtz's Entdeckung des Methylamins und Aethylamins, welche Körper derselbe schon zu Anfang des Jahres 1849 beschrieb.

1849 bis 1850 Hofmann's Darstellung der Ammoniakbasen aus Ammoniak und den Iodverbindungen der Alkoholradicale.

1849 bis 1850 Löwig's und Schweizer's Entdeckung der antimonhaltigen organ. Verbindungen, womit der Weg zur Darstellung des arsenhaltigen, zinnhaltigen etc. gegeben war.

1852 Löwig's Darstellung der zinnhaltigen und bleihaltigen Radicale, ebenso Frankland's Darstellung derselben Körper und quecksilberhaltiger organ. Verbindungen, und endlich die einiger zinnhaltigen von Cahours und Riche.

6) Statt der Seite 60 beiläufig angeführten Formel der unterschwefligen Säure $S_2R_2O_4$, ist die S. 196 gegebene $= S_2IRO_3$ zu setzen. Da das Barytsalz $S_2(Ba,H)O_4$ bei 100° kein Wasser verliert, so ist es übrigens möglich, dass ihre Formel richtiger zweiatomig genommen wird, so dass die Formel der Säure $S_2H_2O_4$ wäre. Die bis jetzt bekannten Salze der unterschwefligen Säure sind dann saure Salze $S_2(RH)O_4$.

7) Für das Phenylhydrür oder Benzol $C_{12}H_6$ ist mehrfach die Benennung Phenol, so S. 317 und 411, gebraucht worden, weil dieser Körper der Phenylreihe und nicht mehr der Benzoylreihe angehört, vergl. auch, S. 169 unten, Cumol und Toluol. Wo dies geschehen, ist stets die Formel mit angegeben. Es ist dabei aber unbeachtet gelassen, dass diesen Namen schon früher der Phenylalkohol $C_{12}H_6O_2$ erhalten hat. Zu berichtigen sind ferner folgende Schreibfehler:

S. 91	Z. 4	v. o.	l. Phosphomethyliumtriäthyljodür	statt	Phosphäthyliumtrimeth.	
„ 100	„ 7	„ u.	l. chromsaurem Bleioxyd	„	Chromsäure u. Bleioxyd	
„ 101	„ 9	„ u.	l. Chlorborgas	„	Fluorborgas	
„ 146	„ 22	„ u.	l. Kation	„	Kathion	
„ 171	„ 21	„ u.	l. Butyljodür	„	Butylalkohol	

S. 175	Z. 17	v. o.	l. aus ihren	statt	und ihrer
„ 256	„ 14	„ u.	l. dreisäurige	„	dreibasische
„ 271	„ 12	„ o.	l. nicht	„	rechts
„ 315	„ 5	„ u.	l. freien flüssigen Untersalpetersäure	„	gasförmigen

Berichtigungen in Zahlen und Formeln:

S. 42 Zeile 19 v. u. ist nach Oxaminsäure einzuschalten $+ NO_3$
„ 112 „ 4 „ o. ist nach $(C_2H_3Sn)_2$ einzuschalten I
„ 85 „ 12 „ o. lies Au_2P_3 statt AuP_3
„ 176 „ 4 „ o. „ KK „ HK
„ 189 „ 2 „ u. „ $C_{20}H_5Cl_3$ „ $C_{20}H_5Br$
„ 191 „ 23 „ u. „ $C_{20}H_5Cl$ „ $C_{20}H_4Cl$
„ 2 „ 4 „ u. „ Ta = 68,8
„ 111 „ 15 „ o. u. 96 Z. 14 v. u. l. Bd. LXXI statt LXXII
„ 352 ist in die Formel des Leucins O_2 statt O_3 zu setzen.
„ 368 „ „ „ „ „ Phenylalkohols O_2 statt O_4 zu setzen.

REGISTER.

Acetone und Aldehyde 297.
Aether vom Wassertypus 288 bis 296.
Aether, zusammengesetzte vom Wassertypus 205 bis 224.
Aether vom Wasserstofftypus 173.
Aether, zusammengesetzte vom Wasserstofftypus (Salze der Säuren vom Wasserstofftypus mit Alkoholradicalen) 158. 162. 164.
Aldehyde und Ketone 297.
Alkaloide (natürliche) 382. S. auch Basen.
Alkohole vom Wassertypus 246 bis 262. Scheidungsmethoden 262. Die Zuckerarten 220. 222. u. 266 bis 288. Umwandlung der Alkohole in stickstoffhaltige Körper 367.
Alkohole vom Wasserstofftypus 168. Umwandlung ders. in stickstoffhaltige Körper 346.
Alkoholradicale 18.
Amidbasen 322.
Amide 321.
Amidiren 134. 318. 321.
Amidosäuren 321. 351.
Amidsäuren 321. 357.
Amine 329. 334. 368.
Ammoniak als Mittel zur Umwandlung stickstoffloser Körper in stickstoffhaltige 319. 329. 339. Vergl. a. Basen.
Anhydride vom Wassertypus 242. Umwandlung ders. in stickstoffhaltige Körper 363.
Anhydride vom Wasserstofftypus 165. Umwandlung ders. in stickstoffhaltige Körper 339.
Antimonbasen 97.
Antimoniren 96.
Arsenbasen 94. 327.
Arseniren 91.
Atomgewichtstabellen 2. 423. 479.
Atomistik 8. 420.
Atomvolume 450, von Gasen 452, von Flüssigkeiten 460, von festen Körpern 475, reducirte oder mittlere 440. 481.
Atomzahl 450. 457.
Ausdehnung durch die Wärme: der Gase 453, der Flüssigkeitan 461, der festen Körper 476.
Ausdehnungscoefficienten für Gase 453, für Flüssigkeiten 463, feste Körper 475.

Basen: 1) metalloidhaltige stickstofffreie: Phosphorbasen 86 bis 91. Arsenbasen 93 bis 96. Antimonhaltige 96 bis 99.
2) stickstoffhaltige Basen 313 bis 389.
3) stickstoff- und arsen-, phosphor- und antimonhaltige 327.
4) stickstoff- und metallhaltige 369.
5) im thierischen Organismus vorkommende Basen 380.
6) die Alkaloide 382.
7) die Basen der Producte der trocknen Destillation von Steinkohlen etc. 384.
8) die Basen in den Producten der trocknen Destillation von thierischen Materien 386.
Berichtigungen 500. 501.
Boriren 101.
Bromiren 75.
Bromverbindungen der Metalle und Alkoholradicale: einatomige 155 und 158, zweiatomige 161 und 162, dreiatomige 163 und 164.

Camphene 483.
Carboniren 103.
Cyan, als Mittel zur Umwandlung stickstoffloser Körper in stickstoffhaltige 323. 345.
Chloriren 62.
Chlorverbindungen der Alkoholradicale: einatomige 155 und 158, zweiatomige 161 und 162, dreiatomige 163 und 164.
Chlorverbindungen der Säureradicale: einatomige 166, zweiatomige 167, dreiatomige 168.

Eiweisssubstanzen 488.
Elektrochemische Reihe der Elemente 430.
Elektrolytische Methoden 136.

Fette 211. Scheidungs- und Behandlungsmethoden für Fette 231 bis 242.
Fluoriren 99.

Glucoside 222. 229. 275.
Glyceride 211. S. a. Fette.
Glycerin 23. 219. 257.
Glycole 23. 218. 255.

Harnstoffe 325. 326. 409. 410.
Phosphor-, arsen-, antimonhaltige 327.
Harze 486.
Hydrogeniren 106.
Hydrüre der Alkoholradicale 168.
Hydrüre der Säureradicale 158. 197.
Hyperoxyde der Metalle 390.
— organischer Radicale 396.
Imidbasen 322.
Imide 360.
Inulin 271.
Iodiren 82.
Iodverbindungen der Metalle und Alkoholradicale: einatomige 155 und 158, zweiatomige 161 und 162, dreiatomige 163 und 164.
Iodverbindungen der Säureradicale: einatomige 166, zweiatomige 167, dreiatomige 168.
Iridbasen 376.
Isomorphismus 429, isonomer 435, heteronomer 435, polymerer 434.

Ketone und Aldehyde 297.
Kobaltbasen 377.
Kohlenstoffen 103.
Kohlenwasserstoffe 26. 168. 173. 177. Die durch trockne Destillation des Holzes, der Braunkohlen, Steinkohlen 179 bis 188. Chlor-, Iod-, Bromverbindungen derselben 188. S. a. Nachträge.

Legiren 107.
Metalle, Geschichte der Entdeckungen ders. 5. Verbinden der Metalle mit Metallen 107. Verbinden der Metalle mit Radicalen 110. Platz im Systeme 173.
Metallhaltige und metalloidhaltige Stickstoffverbindungen 368 bis 380.
Metalloide, Geschichte der Entdeckung ders. 3.

Nachträge 496 bis 500.
Nitrilbasen 322.
Nitrile 25. 319. 321. 343. 356.
Nitriren 134. 316. 346. 347.
Nitrogeniren 104.
Nitrylverbindungen 314. 317. 346. 347. 350.

Osmiumbasen 376.
Oxydiren 29.

Palladiumbasen 375.
Phosphamide 344. 366.
Phosphorbasen 88. 327.
Phosphoriren 84.
Platinbasen 371.
Proteinsubstanzen 488.
Physikalisch-chemische Principien 420.

Quecksilberbasen 379. Quecksilberhaltige Radicale 111.

Radicale, stickstofffreie positive 18, stickstofffreie negative 19; stickstoffhaltige positive 25, stickstoffhaltige negative 26. Verbinden der Radicale mit Phosphor 87, mit Arsen 93. 94, mit Antimon 97, mit Metallen 110.
Raumerfüllung, relative 450.
Reduciren 113.

Säuren vom Wassertypus 195; einatomige 196, zweiatomige 201, dreiatomige 204 Scheidungs- und Behandlungs-Methoden für Säuren 224; Umwandlung der Säuren vom Wassertypus in stickstoffhaltige 349. Stickstoffhaltige 321.
Säuren vom Wasserstofftypus: einatomige einfacher Radicale 153, einatomige zusammengesetzter Radicale 158; zweiatomige 161; dreiatomige 163. Scheidungs- und Behandlungsmethoden für Säuren 224. Umwandlung der Säuren vom Wasserstofftypus in stickstoffhaltige Körper 328.
Säureradicale 19. 20. 26. Hyperoxyde der Säureradicale 396.
Salpetersäure als Mittel um stickstofflose Körper in stickstoffhaltige zu verwandeln 314. 328. 346. 367.
Salze vom Wassertypus 204. Scheidungs- und Behandlungsmethoden ders. 224. Umwandlung ders. in stickstoffhaltige Körper 349.
Salze vom Wasserstofftypus einatomiger Säuren mit einfachem Radicale 153; einatomiger Säuren mit zusammengesetztem Radicale 158; dreiatomiger Säuren 163. Scheidungs- und Behandlungs-Methoden 224. Umwandlung der Salze vom Wasserstofftypus in stickstoffhaltige Körper 328.
Schwefeln 51.
Seleniren 60.
Siliciren 102.
Siedepunkt, Beziehung zwischen dem, und der Formel 445.
Spannungsreihe 430.
Specifische Gewichte der Gase und Dämpfe 449. 456. 459; der Flüssigkeiten 461 bis 469; der festen Körper 477.
Specifische Volumina der Gase 457; der Flüssigkeiten 469; der festen Körper 478. Reducirte oder mittlere 440 und 481.
Specifische Wärme, Beziehung der, zum Atomgewichte 435.
Stickstoffen 104. Methoden zur Umwandlung der Körper vom Wassertypus in stickstoffhaltige 349. Methoden zur Umwandlung der Körper vom Wasserstofftypus in stickstoffhaltige 328.
Substitution, umgekehrte 405.

Substitutionsmethoden 398.
Synthetische Methoden 409.
System der Chemie 9 bis 18.

Telluriren 62.
Thermische Aequivalente 442.
Thioniren 51.
Typen 9. 17.

Wärme, Ausdehnung der Gase durch die, 452, der flüssigen Körper 461, der festen Körper 475. Specifische Wärme 435.
Wasserstoffen 106.

Zuckerarten und Verbindungen derselben 220. 222 und 266 bis 288.

LEIPZIG, DRUCK VON GIESECKE & DEVRIENT.

[illegible]
[illegible]
[illegible]

[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]

Wärme, Ausdehnung der Gase durch die, 452, der flüssigen Körper 461, der festen Körper 458. Specifische Wärme 470.

[illegible]

[illegible] derselben 220. 222 und 266 bis 288.

[illegible] von Giesecke & Devrient

De la Haye.

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Knop, Wilhelm

Handbuch der chemischen Methoden

Leipzig 1859

Chem. 174 e

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073085-7